AUSGEWÄHLTE METHODEN

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig

AUSGEWÄHLTE METHODEN

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. CLASSEN

GEHEIMER REGIERUNGSRATH

DIRECTOR DER LABORATORIEN FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE DER KÖNIGLICHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN

ERSTER BAND

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. CLOEREN

ASSISTENT AM ANORGANISCHEN LABORATORIUM

MIT 78 ABBILDUNGEN UND EINER SPECTRALTAFEL

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1901

VORWORT.

Während das kürzlich von mir in fünfter Auflage bearbeitete „Handbuch der analytischen Chemie“ vorzugsweise als Unterlage für den Unterricht im Laboratorium bestimmt ist, soll das vorliegende Werk in erster Linie einen Rathgeber für den in der Technik stehenden Chemiker und ferner für den mit den Methoden und Kunstgriffen der analytischen Chemie bereits vertrauten Studirenden bilden. Meine dreissigjährige Thätigkeit an der hiesigen Hochschule und meine Beziehungen zu der Technik, haben mich in den Stand gesetzt, eine grosse Anzahl von analytischen Methoden kennen zu lernen und anzuwenden, so dass ich mir auf Grund von Erfahrung ein Urtheil bilden konnte. In diesem Buche sind demnach diejenigen Methoden vorzugsweise beschrieben worden, welche ich persönlich vielfach anwandte, oder welche durch meine Assistenten und Schüler oder von dritter Seite kritisch geprüft wurden. Hiermit soll nicht ausgedrückt werden, dass ausser den aufgenommenen Verfahren nicht weitere existiren, welche ebenfalls gut und werthvoll sind.

Die im Buche aufgenommenen Methoden erstrecken sich auf qualitativen Nachweis, sowie auf gewichtsanalytische — elektrolytische — und maassanalytische Bestimmung der Elemente und Anwendung auf specielle, besonders für die Technik wichtige Fälle. Besondere Aufmerksamkeit ist auf Nachweis und Bestimmung einer grossen Anzahl von Elementen verwandt worden, welche bislang als „seltene Elemente“ kaum in der einschlägigen Literatur Beachtung fanden, und welche heute nicht allein den wissenschaftlichen Chemiker, sondern auch den Techniker stark interessiren.

Ueber die Anordnung des Materials Andeutungen zu machen, dürfte überflüssig erscheinen; dieselbe ist leicht verständlich.

Ich habe nicht unterlassen, Quellenangaben zu machen, so dass man im gegebenen Falle im stande ist, sich weiter über Einzelheiten zu orientiren.

Da bei der Beschreibung von Methoden die auszuführenden Rechnungen, sowohl in den Lehrbüchern der analytischen Chemie, als mehr noch in den Zeitschriften, durchweg in der Weise behandelt sind, dass man genöthigt ist, auf die den Methoden zu Grunde liegenden chemischen Formeln zurückzugreifen, eine Arbeit, welche für den Studirenden nicht immer leicht ist, in jedem Falle aber viel Zeit erfordert, so ist besonderes Gewicht auf die Ableitung, wenigstens der complicirteren stöchiometrischen Ausrechnungen, gelegt worden. Bezüglich der Atomgewichte, welche bei den Rechnungen angewendet werden, bemerke ich, dass dieselben, der Einfachheit wegen, vielfach abgerundet wurden, so dass es bei Ausrechnung von Analysen den Einzelnen überlassen bleibt, genaue Atomgewichte, unter Zugrundelegung von Sauerstoff = 16, oder Wasserstoff = 1, in die Formeln einzusetzen. Dieses Verfahren mag um so gerechtfertigter erscheinen, als zur Zeit Meinungsverschiedenheiten über die anzuwendenden Atomgewichte herrschen.

Diese Vorbemerkungen kann ich nicht schliessen, ohne meinem Mitarbeiter, Herrn H. Cloeren, welcher mir mit Rath und That zur Seite stand, auch an dieser Stelle zu danken.

Aachen, den 22. December 1900.

Alexander Classen.

Nachdem die Atomgewichts-Commission der Deutschen Chemischen Gesellschaft neue Tabellen der Atomgewichte für das Jahr 1901 aufgestellt hat, habe ich mich, auf Anregung von geschätzter Seite, entschlossen, die „Internationalen Atomgewichte" (O = 16), sowie die „Didaktischen Atomgewichte" (H = 1) dem ersten Bande der „Ausgewählten Methoden" anzufügen und für die ersteren Atomgewichtszahlen den zur Berechnung der Analysen dienenden Factor, sowie Logarithmus beizugeben. Die Verlagshandlung von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig hat sich auf mein Ersuchen gerne bereit erklärt, diese Tabellen gratis nachzuliefern.

Aachen, den 10. April 1901.

A. Classen.

Tabelle zur Berechnung der Analysen.

Als Grundlage für die Berechnung dient die von der Atomgewichts-Commission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1901 aufgestellte Tabelle der internationalen Atomgewichte.

O = 16,00

Element bezw. Verbindung	Formel	Atom-ge-wicht	Gesucht	Factor[1])	*log*
Aluminium	Al	27,1			
Aluminiumoxyd	$Al_2 O_3$		Al	0,53033	72 454
Antimon	Sb	120			
Antimonoxydantimoniat .	$Sb O_2$		Sb	0,78947	89 734
Antimontrisulfid	$Sb_2 S_3$		Sb	0,71390	85 364
Antimonpentasulfid . . .	$Sb_2 S_5$		Sb	0,59955	77 783
Argon	A	39,9			
Arsen	As	75,0			
Magnesiumpyroarseniat .	$Mg_2 As_2 O_7$		As	0,48275	68 373
			$As_2 O_5$	0,74022	86 936
			$As_2 O_3$	0,63723	80 430
Ammoniummagnesium-arseniat	$Mg N H_4 As O_4$		As	0,41336	61 633
			$As_2 O_5$	0,63382	80 196
			$As_2 O_3$	0,54563	73 689
Arsentrisulfid	$As_2 S_3$		As	0,60931	78 484
			$As_2 O_3$	0,80429	90 541
Arsenpentasulfid	$As_2 S_5$		As	0,48340	68 431
Baryum	Ba	137,4			
Baryumsulfat	$Ba S O_4$		Ba	0,58854	76 978
			Ba O	0,65707	81 761
Baryumcarbonat	$Ba C O_3$		Ba	0,69605	84 264
			Ba O	0,77710	89 048

[1]) Die Commission hat sich bei der Publication der obigen Tabellen über die Genauigkeit der Atomgewichtszahlen nicht weiter geäussert, so dass es beispielsweise bei Palladium, mit dem Atomgewicht 106, fraglich ist, welche Sicherheit diese Zahl in sich schliesst. Um nun bei der Berechnung der Factoren jede Willkür auszuschliessen, sind die Atomzahlen angenommen worden, wie die Commission dieselben veröffentlicht hat. Die Moleculargewichte der in Frage kommenden Verbindungen wurden hiernach durch Addirung (ohne jede Abrundung) der Atomgewichte berechnet. Für $Pd J_2$ ($Pd = 106$, $J_2 = 253,7$) ergiebt sich somit das Moleculargewicht 359,7, und hieraus der Factor für J, nach der Proportion 359,7 : 253,7 = 1 : x, zu x = 0,70531. Rundet man das Moleculargewicht von $Pd J_2$ ab (mit Rücksicht auf die Unsicherheit des Atomgewichtes vom Palladium) zu 360, so berechnet sich hieraus der Factor für Jod zu 0,70472; die Differenz beträgt also rund 0,0006.

Element bezw. Verbindung	Formel	Atom-gewicht	Gesucht	Factor	*log*
Kieselfluorbaryum . . .	$Ba\,Si\,F_6$		Ba	0,49107	69 114
			Ba O	0,54825	73 898
Baryumchromat	$Ba\,Cr\,O_4$		Ba	0,54201	73 401
			Ba O	0,60513	78 185
Beryllium	Be	9,1			
Blei	Pb	206,9			
Bleioxyd	Pb O		Pb	0,92822	96 765
Bleisuperoxyd	$Pb\,O_2$		Pb	0,86605	93 755
			Pb O	0,93303	96 990
Chlorblei	$Pb\,Cl_2$		Pb	0,74478	87 203
			Pb O	0,80238	90 438
Schwefelblei	Pb S		Pb	0,86584	93 744
			Pb O	0,93279	96 979
Bleisulfat	$Pb\,SO_4$		Pb	0,68293	83 438
			Pb O	0,73574	86 672
Bor	B	11			
Borfluorkalium	$K\,B\,F_4$		B	0,087198	94 051
			$B_2\,O_3$	0,27745	44 319
Brom	Br	79,96			
Bromsilber	Ag Br		Br	0,42557	62 897
Cadmium	Cd	112,4			
Cadmiumoxyd	Cd O		Cd	0,87539	94 221
Schwefelcadmium . . .	Cd S		Cd	0,77807	89 102
			Cd O	0,88883	94 882
Cäsium	Cs	133			
Calcium	Ca	40			
Calciumoxyd	Ca O		Ca	0,71429	85 387
Calciumcarbonat	$Ca\,CO_3$		Ca	0,40000	60 206
			Ca O	0,56000	74 819
Calciumsulfat	$Ca\,S\,O_4$		Ca	0,29399	46 834
			Ca O	0,41158	61 446
Cerium	Ce	140			
Chlor	Cl	35,45			
Chlorsilber	Ag Cl		Cl	0,24725	39 314
Chrom	Cr	52,1			
Chromoxyd	$Cr_2\,O_3$		Cr	0,68463	83 546
Baryumchromat	$Ba\,Cr\,O_4$		Cr	0,20552	31 285
			$Cr_2\,O_3$	0,30020	47 741
			$Cr\,O_3$	0,39487	59 646
Bleichromat	$Pb\,Cr\,O_4$		Cr	0,16130	20 763
			$Cr_2\,O_3$	0,23560	37 218
			$Cr\,O_3$	0,30991	49 123
Eisen	Fe	56,0	Fe O	1,28571	10 914
			$Fe_2\,O_3$	1,42857	15 490

Element bezw. Verbindung	Formel	Atom-ge-wicht	Gesucht	Factor	*log*
Eisenoxyd	Fe_2O_3		Fe	0,70000	84 510
			Fe O	0,90000	95 424
Erbium	Er	166			
Fluor	F	19			
Fluorcalcium	CaF_2		F	0,48718	68 769
Gadolinium	Gd	156			
Gallium	Ga	70			
Germanium	Ge	72			
Gold	Au	197,2			
Helium	He	4			
Indium	In	114			
Iridium	Ir	193,0			
Jod	J	126,85			
Jodsilber	Ag J		J	0,54029	73 262
Jodpalladium	PdJ_2		J	0,70531	84 838
Jodthallium	Tl J		J	0,38329	58 353
Kalium	K	39,15			
Chlorkalium	K Cl		K	0,52480	71 999
			K_2O	0,63204	80 075
Kaliumsulfat	K_2SO_4		K	0,44907	65 231
			K_2O	0,54084	73 307
Kaliumplatinchlorid . .	K_2PtCl_6		K	0,16118	20 732
			K_2O	0,19411	28 805
			K Cl	0,30712	48 731
			K_2SO_4	0,35891	55 498
Platin	Pt		K	0,40195	60 418
Kobalt	Co	59,0	Co O	1,27119	10 421
Kohlenstoff	C	12,00			
Kohlendioxyd	CO_2		C	0,27273	43 574
Calciumcarbonat	$CaCO_3$		CO_2	0,44000	64 345
Calciumoxyd	Ca O		CO_2	0,78571	89 527
			CO_3	1,07143	02 996
Baryumcarbonat	$BaCO_3$		CO_2	0,22290	34 811
Silbercyanid	Ag C N		C N	0,19437	28 863
Silber	Ag		C N	0,24127	38 251
Krypton	Kr	81,8			
Kupfer	Cu	63,6			
Kupferoxyd	Cu O		Cu	0,79899	90 254
Kupfersulfür	Cu_2S		Cu	0,79869	90 238
Lanthan	La	138			
Lithium	Li	7,03			
Chlorlithium	Li Cl		Li	0,16549	21 877
			Li_2O	0,35381	54 877

Element bezw. Verbindung	Formel	Atom-ge-wicht	Gesucht	Factor	*log*
Lithiumsulfat	Li_2SO_4		Li	0,12768	10 612
			Li_2O	0,27297	43 611
			Li Cl	0,77152	88 735
Lithiumphosphat	Li_3PO_4		Li	0,18167	25 928
			Li_2O	0,38841	58 929
			Li Cl	1,09777	04 051
Magnesium	Mg	24,36			
Magnesiumoxyd	Mg O		Mg	0,60357	78 073
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$		Mg	0,21875	33 995
			Mg O	0,36243	55 923
Mangan	Mn	55,0			
Mangansulfür	Mn S		Mn	0,63175	80 055
			Mn O	0,81553	91 144
			Mn_2O_3	0,90742	95 781
Manganoxyduloxyd . . .	Mn_3O_4		Mn	0,72052	85 764
			Mn O	0,93013	96 855
			Mn_2O_3	1,03493	01 491
Molybdän	Mo	96,0			
Molybdänsulfür	MoS_3		Mo	0,49953	69 856
Natrium	Na	23,05			
Chlornatrium	Na Cl		Na	0,39402	59 552
			Na_2O	0,53077	72 491
Natriumsulfat	Na_2SO_4		Na	0,32428	51 092
			Na_2O	0,43683	64 031
Neodym	Nd	143,6			
Neon	Ne	20			
Nickel	Ni	58,7	Ni O	1,27257	10 468
Nickeloxydul	Ni O		Ni	0,78581	89 532
Niobium	Nb	94			
Osmium	Os	191			
Palladium	Pd	106			
Phosphor	P	31,0			
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$		P	0,27838	44 464
			P_2O_5	0,63757	80 453
			PO_4	0,85309	93 100
Calciumphosphat	$Ca_3P_2O_8$		P_2O_5	0,45806	66 092
			H_3PO_4	0,63245	80 103
Eisenphosphat	$FePO_4$		P_2O_5	0,47020	67 228
Platin	Pt	194,8			
Praseodym	Pr	140,5			
Quecksilber	Hg	200,3			
Schwefelquecksilber . .	Hg S		Hg	0,86202	93 552
Quecksilberchlorür . . .	Hg Cl		Hg	0,84963	92 923

Element bezw. Verbindung	Formel	Atom-gewicht	Gesucht	Factor	*log*
Rhodium	Rh	103,0			
Rubidium	Rb	85,4			
Ruthenium	Ru	101,7			
Samarium	Sa	150			
Sauerstoff	O	16,00			
Scandium	Sc	44,1			
Schwefel	S	32,06			
Baryumsulfat	$Ba S O_4$		S	0,13733	13 777
			$S O_3$	0,34293	53 521
			$S O_4$	0,41146	61 433
Selen	Se	79,1			
Silber	Ag	107,93			
Chlorsilber	Ag Cl		Ag	0,75275	87 665
Silicium	Si	28,4			
Kieselsäure	$Si O_2$		Si	0,47020	67 228
Stickstoff	N	14,04			
Chlorammonium	$N H_4 Cl$		N	0,26228	41 877
			$N H_3$	0,31889	50 364
Ammoniumplatinchlorid .	$(NH_4)_2 Pt Cl_6$		N	0,06329	80 134
			$N H_3$	0,07695	88 621
			$N H_4$	0,08150	91 116
			$H N O_3$	0,28423	45 367
Platin	Pt		N	0,14415	15 882
			$N H_3$	0,17526	24 368
			$N H_4$	0,18563	26 865
			$H N O_3$	0,64733	81 113
Ammoniak	$N H_3$		$H N O_3$	3,69361	56 745
Stickstoffoxyd	N O		$H N O_3$	2,09887	32 198
Strontium	Sr	87,6			
Strontiumsulfat	$Sr S O_4$		Sr	0,47697	67 849
			Sr O	0,56409	75 135
Strontiumcarbonat . . .	$Sr C O_3$		Sr	0,59350	77 342
Tantal	Ta	183			
Tellur	Te	127			
Thallium	Tl	204,1			
Thorium	Th	232,5			
Thulium	Tu	171			
Titan	Ti	48,1			
Titansäure	$Ti O_2$		Ti	0,60050	77 851
Uran	U	239,5			
Uranoxydul	$Ur O_2$		U	0,88214	94 554
Uranoxyduloxyd	$Ur_3 O_8$		U	0,84879	92 880
Vanadin	V	51,2			

Element bezw. Verbindung	Formel	Atom-gewicht	Gesucht	Factor	*log*
Vanadinpentoxyd . . .	V_2O_5		V	0,56140	74 927
Wasserstoff	H	1,01			
Wasser	H_2O		H	0,11210	04 961
Wismuth	Bi	208,5			
Wismuthoxychlorid . . .	BiClO		Bi	0,80208	90 422
Wismuthoxyd	Bi_2O_3		Bi	0,89677	95 269
Wolfram	W	184			
Wolframtrioxyd	WO_3		W	0,79310	89 933
Xenon	X	128			
Ytterbium	Yb	173			
Yttrium	Y	89			
Zink	Zn	65,4			
Zinkoxyd	ZnO		Zn	0,80344	90 495
Schwefelzink	ZnS		Zn	0,67104	82 675
Zinn	Sn	118,5			
Zinnoxyd	SnO_2		Sn	0,78738	89 619
Zirconium	Zr	90,7			
Zircondioxyd	ZrO_2		Zr	0,73920	86 876

Didaktische Atomgewichte [1]).

H = 1,00

Aluminium . . .	Al	26,9	Calcium	Ca	39,7
Antimon	Sb	119,1	Cerium	Ce	139
Argon	A	39,6	Chlor	Cl	35,18
Arsen	As	74,4	Chrom	Cr	51,7
Baryum	Ba	136,4	Eisen	Fe	55,6
Beryllium	Be	9,03	Erbium	Er	164,8
Blei	Pb	205,35	Fluor	F	18,9
Bor	B	10,9	Gadolinium . . .	Gd	155
Brom	Br	79,36	Gallium	Ga	69,5
Cadmium	Cd	111,6	Germanium . . .	Ge	71,5
Cäsium	Cs	132	Gold	Au	195,7

[1]) In der auf Seite 896 aufgeführten Tabelle sind folgende Druckfehler zu berichtigen:

bei Aluminiumoxyd: 100 Theile entsprechen 53,04 Al, anstatt 53,4 Al,
bei Magnesiumpyroarseniat: 100 Theile entsprechen 63,89 As_2O_3, anstatt 63,29 As_2O_3,
bei Blei gehört die Zahl 92,82 Pb zu PbO 222,35, während die Zahlen 74,47 Pb und 80,23 PbO zu $PbCl_2$ 277,13 gehören.

Helium	He	4	Ruthenium . . .	Ru	100,9
Indium	In	113,1	Samarium	Sa	148,9
Iridium	Ir	191,5	Sauerstoff	O	15,88
Jod	J	125,90	Scandium	Sc	43,8
Kalium	K	38,86	Schwefel	S	31,83
Kobalt	Co	58,56	Selen	Se	78,5
Kohlenstoff . . .	C	11,91	Silber	Ag	107,12
Krypton	Kr	81,2	Silicium	Si	28,2
Kupfer	Cu	63,1	Stickstoff	N	13,93
Lanthan	La	137	Strontium	Sr	86,94
Lithium	Li	6,98	Tantal	Ta	181,6
Magnesium . . .	Mg	24,18	Tellur	Te	126
Mangan	Mn	54,6	Thallium	Tl	202,6
Molybdän	Mo	95,3	Thorium	Th	230,8
Natrium	Na	22,88	Thulium	Tu	170
Neodym	Nd	142,5	Titan	Ti	47,7
Neon	Ne	19,9	Uran	U	237,7
Nickel	Ni	58,3	Vanadin	V	50,8
Niobium	Nb	93,3	Wasserstoff . . .	H	1,00
Osmium	Os	189,6	Wismuth	Bi	206,9
Palladium	Pd	105,2	Wolfram	W	182,6
Phosphor	P	30,77	Xenon	X	127
Platin	Pt	193,3	Ytterbium	Yb	172
Praseodym	Pr	139,4	Yttrium	Y	88,3
Quecksilber . . .	Hg	198,8	Zink	Zn	64,9
Rhodium	Rh	102,2	Zinn	Sn	117,6
Rubidium	Rb	84,76	Zirconium	Zr	90,0

INHALT.

Silber.

Blei.

Quecksilber.

Kupfer.

Wismuth.

Cadmium.

Arsen.

Antimon.

Zinn.

Selen.

Tellur.

Germanium.

Molybdän.

Wolfram.

Vanadin.

Gold.

Platin.

Palladium.

Rhodium.

Iridium.

Osmium.

Ruthenium.

Zink.

Mangan.

Nickel.

Kobalt.

Eisen.

Aluminium.

Chrom.

Uran.

Indium.

Thallium.

Beryllium (Glucinium).

Niob.

Tantal.

Titan.

Baryum.

Strontium.

Calcium.

Magnesium.

Kalium.

Natrium.

Lithium.

Cäsium und Rubidium.

Ammonium.

Maassanalytische Bestimmung der Alkalien.

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

FIGURENVERZEICHNISS.

Silber.

Qualitativer Nachweis des Silbers.

Der qualitative Nachweis des Silbers in seinen Lösungen geschieht in den weitaus meisten Fällen mittelst verdünnter Salzsäure oder Chlornatriums; der Niederschlag von Chlorsilber ist in verdünntem Ammoniak leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt. Da das Chlorsilber in dem gebildeten Ammoniumnitrat ebenfalls etwas löslich ist, so ist die Ausscheidung durch Salpetersäure nicht vollständig. Sind, neben Silber, Blei- oder Quecksilberoxydulsalze in der Lösung vorhanden, so werden dieselben ebenfalls als Chlorverbindungen gefällt, welche jedoch in Ammoniak unlöslich sind.

Enthält die Lösung nur Silber und Blei (z. B. bei Analysen von Bleiglanz), so kann das Silber durch eine gesättigte Lösung von Chlorblei gefällt werden. Hierbei ist zu beachten, dass sehr geringe Spuren von Chlorsilber in einem grossen Ueberschuss von Bleinitratlösung gelöst bleiben [1]).

Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen von Chloralkalien lösen ebenfalls Chlorsilber, besonders beim Erwärmen, auf; beim Verdünnen der Lösungen scheidet sich der Niederschlag wieder aus.

Chlorsilber ist ferner löslich in Chromoxydsalzen, sowie in Quecksilberoxydnitrat; durch Zusatz von Natriumacetat fällt es aus letzterer Lösung aus, weil essigsaures Quecksilberoxyd weit weniger lösend wirkt. Eine Lösung von Eisenoxydulsulfat, welche mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumtartrat (Weinsäure mit überschüssigem Ammoniak versetzt) vermischt ist, fällt aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung eines Silbersalzes, selbst bei grosser Verdünnung, einen feinpulverigen, schwarzen Niederschlag aus. Die Natur dieses Niederschlages ist noch nicht festgestellt; nach Friedheim ist derselbe wahrscheinlich ein mit organischer Substanz verunreinigtes Gemenge von Silberoxyd mit fein zertheiltem Silber. Der aus neutralen Silberlösungen durch Eisenoxydulsulfat allein gefällte graue Niederschlag besteht aus metallischem Silber. Erhitzen beschleunigt die Abscheidung des Silbers, welches sich oft als Spiegel auf die Glaswand niederschlägt [2]).

---

[1]) Hampe, Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 221 (1872). — [2]) Fresenius, Anl. z. qual. Anal.

Um in Silbernitrat die Gegenwart von Alkalien schnell nachzuweisen, löst Stolba das Salz in möglichst wenig Wasser, filtrirt und setzt tropfenweise Kieselfluorwasserstoffsäure zur Lösung. Die Gegenwart eines Alkalisalzes erkennt man an einer entstehenden Trübung. Bleibt die Lösung aber klar, so vermischt man sie mit einem gleichen Volumen Alkohol, wodurch die geringsten Spuren von Alkali gefällt werden [1]).

Um metallisches Silber auf seine Reinheit zu prüfen, empfiehlt Stas [2]) eine Probe desselben auf einer Unterlage von Holzkohle oder Porcellan mittelst eines mit Leuchtgas und Luft gespeisten Knallgasgebläses bis zur beginnenden Verflüchtigung zu erhitzen. Reines Silber behält hierbei seine metallische Oberfläche, ohne sich mit Flecken oder irgend einer Färbung zu bedecken, und ertheilt der Flamme keine Färbung, während die geringsten Spuren von beigemengtem Eisen, Kupfer oder Silicium sich als Schlacke auf der Oberfläche des Silberkornes abscheiden oder letzterem eine bunte Färbung ertheilen. Spuren von Kupfer, welche sonst wohl nicht nachzuweisen wären, färben bei dieser Probe die Oxydationsflamme grün.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Silbers.

Befindet sich das Silber in Lösung (neutraler oder saurer), so fällt man es als Chlorsilber mittelst verdünnter Salzsäure (oder mit Kochsalzlösung, falls eine neutral reagirende Silberlösung nach der Fällung neutral bleiben soll). Man fügt von den Fällungsmitteln nur einen geringen Ueberschuss hinzu, rührt lebhaft um und erwärmt, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, so vollständig wie möglich vom Filter abgelöst und letzteres in einem tarirten Porcellantiegel eingeäschert. Nachdem man die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt und hierauf mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt hat, verdampft man zur Trockne, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, erhitzt zum Schmelzen, lässt erkalten und wägt. Nach de Koninck-Nihoul [3]) darf Chlorsilber weit über seinen bei 260° liegenden Schmelzpunkt erhitzt werden. Zur Controle kann man das Chlorsilber im Wasserstoffstrome zu metallischem Silber reduciren. Die ganze Operation der Silberbestimmung kann unbeschadet der Genauigkeit bei gewöhnlichem Tageslicht gemacht werden.

Die Bestimmung des Silbers als Cyansilber siehe bei Kupfer.

Das aus Versilberungsflüssigkeiten mit Salzsäure gefällte Chlorsilber kann nicht direct gewogen werden, weil es Kupfercyanür

---

[1]) Crookes, Select Methods in chemical Analysis, 3. Aufl. (1894), p. 252. — [2]) Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques (1860) und Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels, deutsch von Aronstein (1867). — [3]) de Koninck, Traité de Chimie analytique minérale 2, 555 (1894).

enthält. Beim Schmelzen des Niederschlages mit Soda und Salpeter entsteht leicht dadurch ein Verlust, dass Silberkörner in der Schlacke eingeschlossen bleiben. Man zersetzt die Flüssigkeit daher besser durch Kochen mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure, filtrirt den Niederschlag ab, verbrennt das unvollständig gereinigte Filter, fügt die Asche zum getrockneten Niederschlag und treibt auf Zusatz von Probirblei ab. Der erhaltene Regulus wird gewogen [1]).

Um Silber in Form von Metall zu wägen, kann man dasselbe aus seinen Salzlösungen und auch bei Trennungen aus seinen Haloidverbindungen, in Gegenwart von Alkali durch salzsaures Hydroxylamin abscheiden. Handelt es sich um Reduction des gefällten Chlorsilbers, so decantirt man die über demselben stehende Flüssigkeit ab und erhitzt den gewaschenen Niederschlag mit einem Stückchen Aetzkali auf Zusatz einiger Krystalle von salzsaurem Hydroxylamin und von etwas Wasser rasch zum Sieden. Dann wird mit Wasser verdünnt, das reducirte Silber auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und als solches gewogen. Die Reduction wird durch die Anwesenheit organischer Säuren nicht beeinträchtigt [2]).

Silberbestimmung mittelst metallischen Cadmiums (Classen). Man stellt sich eine schwefelsaure Lösung des Silbers, z. B. durch Verdampfen des Nitrats mit concentrirter Schwefelsäure und Auflösen des Silbersulfats in siedendem Wasser, dar und giebt ein Stück Cadmiumblech hinein. Das Silber scheidet sich in dichter, leicht mit Wasser auszuwaschender Form ab. Um etwa beigemengtes metallisches Cadmium zu entfernen, kocht man den Niederschlag einige Zeit in der sauren Flüssigkeit, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet. Danach wäscht man bis zur ausbleibenden Schwefelsäurereaction, trocknet und glüht, wobei das anfangs schwarzgraue Silber seinen Metallglanz annimmt. Die Resultate sind sehr exact. Die Reduction mittelst Cadmiums vollzieht sich sehr schnell, und dasselbe Stück Cadmiumblech kann wiederholt zu demselben Zweck gebraucht werden, da es in verdünnter Säure wenig löslich ist und sogar seinen Metallglanz beibehält.

Auch frisch gefälltes Chlorsilber kann auf diese Weise reducirt werden.

Elektrolytische Abscheidung des Silbers [3]).

Man erhält das Silber als weissen, fest an der mattirten Schale haftenden Ueberzug, wenn man die Silberlösung auf etwa 55 bis 60°

---

[1]) Baker, Chem. News 76, 167 (1897). — [2]) A. Lainer, Monatsh. f. Chem. 12, 639 (1891). — [3]) Vergl. auch das Specialwerk von A. Classen, 4. Aufl., ins Französische übersetzt von Prof. Blas, ins Englische von Prof. Herrick.

erwärmt, mit 1 bis 2 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und 5 ccm Alkohol (zur Vermeidung von Superoxydbildung) versetzt und die Badspannung constant auf 1,35 bis 1,38 Volt hält. Die Abscheidung ist in 6 bis 8 Stunden beendigt, wobei die Menge des niederzuschlagenden Silbers wenig in betracht kommt; man nimmt zweckmässig 0,1 bis 0,5 g, die Silbermenge kann aber auch bis 2 g betragen, ohne dass die Brauchbarkeit des Niederschlages Schaden leidet. Das Hauptaugenmerk ist auf die Spannung des Bades zu legen. Erreicht dieselbe 1,4 Volt, so tritt die früher fast immer beobachtete Abscheidung in schwammiger Form auf. Um die gewünschte Spannung zu erzielen, kann man sich unter Anderem einer Gülcher'schen Thermosäule bedienen, deren Klemmspannung durch Kurzschluss mit einem geeigneten Drahtwiderstande auf den Betrag von 1,35 bis 1,38 Volt herabgesetzt wird. Die Zersetzungszellen werden dann ohne Widerstand direct an die Klemmen der Säule angeschlossen, die Stromstärken also gar nicht regulirt [1]. Weitere Methoden zur Bestimmung des Silbers ergeben sich aus der Scheidung desselben von anderen Metallen.

Maassanalytische Bestimmung des Silbers.

Denigès [2] hat eine allgemeine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers angegeben, welche gestattet, dasselbe in ammoniakalischer Lösung zu titriren, ein Verfahren, an welchem es bis dahin gefehlt hat. Versetzt man eine alkalifreie Cyankaliumlösung mit einer Lösung von Silbernitrat, so bildet sich das lösliche Doppelcyanid Cyansilberkalium so lange, bis ein Ueberschuss von Silberlösung vorhanden ist, welcher sich durch eine Trübung von unlöslichem Silbercyanid zu erkennen giebt. In Gegenwart von freiem Ammoniak verläuft die Reaction, nach Denigès, in derselben Weise; um aber das in Ammoniak leichter lösliche Silbercyanid in das schwerer lösliche Silberjodid zu verwandeln, setzt man als Indicator etwas Jodkalium hinzu.

Da nun alle Silberverbindungen in Ammoniak oder Cyankalium löslich sind, so lässt sich die angeführte Reaction zur Silberbestimmung in der Weise verwerthen, dass man zu der mit geringem Ammoniaküberschuss (5 bis 10 ccm) versetzten Silberlösung einen kleinen Ueberschuss einer titrirten Cyankaliumlösung hinzufügt und diesen Ueberschuss mit Zehntel-Normalsilberlösung, unter Anwendung von etwas Jodkalium als Indicator, zurücktitrirt.

Die zu bestimmende Silberverbindung löst man entweder direct in Ammoniak oder vorher in Salpetersäure (Phosphat, Arseniat, Chromat, Sulfid) und übersättigt dann mit Ammoniak, oder man löst in Ammo-

---

[1] F. W. Küster u. H. v. Steinwehr, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 451 (1897). — [2] Compt. rend. **117**, 1078 (1893).

niak unter gleichzeitiger Anwendung der titrirten Cyankaliumlösung als Lösungsmittel. Die vom Verfasser verwendete einprocentige Cyankaliumlösung ist sehr gut haltbar, und ihre Haltbarkeit wird durch die Gegenwart eines Alkaliüberschusses noch begünstigt.

Anwendung der Gay-Lussac'schen Methode mit der von Stas empfohlenen Modification im Laboratorium der Münze zu Brüssel[1]). Bekanntlich hat Mulder gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Lösungen, welche genau äquivalente Mengen von Chlornatrium und Silbernitrat enthalten, ein Zustand in der Lösung entsteht, welchen er den neutralen Punkt nennt, und welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass in der über dem Chlorsilberniederschlage stehenden Flüssigkeit sowohl Chlornatrium, als Silbernitrat eine Trübung von Chlorsilber erzeugen. Dieser Umstand kommt bei der gewöhnlichen Ausführung der Gay-Lussac'schen Methode nach dem Schüttelverfahren insofern in betracht, als er das Zurücktitriren mit Zehntel-Normalsilberlösung, falls man den Endpunkt der Reaction mit Zehntel-Normalchlornatriumlösung überschritten hat, unmöglich macht. Man muss vielmehr in diesem Falle einige Cubikcentimeter Zehntel-Normalsilberlösung hinzufügen und wieder mit der Kochsalzlösung den Endpunkt ermitteln. Nach Stas[2]) lässt sich die erwähnte Unsicherheit in der Endreaction dadurch vermeiden, dass man das Chlornatrium durch Bromwasserstoff ersetzt, und das so modificirte Verfahren wird in der Brüsseler Münze in folgender Weise zur Analyse des Münzmetalles angewandt.

Als Lösungen kommen zur Verwendung:

1. Normalbromwasserstoffsäure[3]). Eine aus reinem Brom[4]) dargestellte Bromwasserstoffsäure, deren Gehalt annähernd bestimmt wird (mittelst des specifischen Gewichtes), wird soweit mit Wasser verdünnt, dass 100 ccm derselben etwas mehr als 1 g Silber fällen. Wie man den genauen Titer derselben feststellt, wird später bei der Ausführung der Analyse angegeben. Man verdünnt die Säure schliesslich so, dass 1 ccm genau 0,01 g Silber entspricht.

2. Zehntel-Normalbromwasserstoffsäure. 100 ccm der Normalsäure werden in einem Literkolben zu 1 Liter aufgefüllt. Der Inhalt des Kolbens muss bis zur Marke genau zehnmal den Inhalt der benutzten Pipette fassen; 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001 g Silber.

3. Zehntel-Normalsilberlösung. 1 g chemisch reines Silber wird in einem Literkolben in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und

---

[1]) de Koninck, Traité de chim. anal. 2, 561 (1894). — [2]) Ann. de chim. et de phys. [4] 25, 24 (1872). — [3]) Die Bezeichnungen Normal und Zehntel-Normal haben hier eine Bedeutung, welche von der gewöhnlichen abweicht (siehe weiter unten). — [4]) Reines Brom erhält man, nach Stas, durch Schütteln des käuflichen Broms mit Bromkaliumlösung, die das Chlor zurückhält, und nachfolgende Destillation über Zinkoxyd, wodurch es von Jod befreit wird.

danach der Ueberschuss an Säure vorsichtig, ohne die Lösung zum Kochen zu bringen, verjagt; nach dem Erkalten füllt man zu 1 Liter auf. Die Silberlösung im Dunkeln aufzubewahren, ist nicht nöthig, wenn dieselbe frei von organischen Stoffen ist.

Zur Controle der beiden Zehntel-Normallösungen bringt man gleiche Volumen derselben in einem Fläschchen zusammen, schüttelt und prüft die klare Flüssigkeit einerseits mit Bromwasserstoffsäure, andererseits mit Silbernitratlösung, welche beide keine Trübung hervorrufen dürfen.

Vor der Ausführung der Titrirung ist es erforderlich, den Silbergehalt der zu analysirenden Legirung annähernd durch Cupellation oder sonstwie zu ermitteln. Alsdann wägt man so viel von dem Metall ab, dass die gewogene Menge ziemlich genau 1 g Silber, eher mehr als weniger, enthält, und bringt dieselbe in eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche von ca. 250 ccm. Man fügt 10 g (7,7 ccm) Salpetersäure von 45 Proc. HNO_3 (spec. Gewicht 1,286) hinzu und erhitzt bei geschlossenem Stöpsel mässig im Wasserbade. Wenn die Flasche, deren Stöpsel mit starkem Bindfaden befestigt sein muss, von ziemlich dickwandigem Glas ist und die Temperatur des Wassers 45 bis 50° nicht übersteigt, so ist keine Gefahr des Zerspringens vorhanden, denn das entstehende Stickoxyd reducirt in dem Maasse, als es sich bildet, einen Theil der Salpetersäure zu salpetriger Säure und Stickstofftetroxyd, welche im Ueberschuss der Salpetersäure gelöst bleiben. Stas zieht das Auflösen im geschlossenen Gefässe dem Operiren im offenen Glase vor, da er festgestellt hat, dass Waschwasser, durch welches man die bei der Auflösung sich entwickelnden Gase streichen lässt, stets Spuren von mitgerissenem Silber enthält. Es muss jedoch bemerkt werden, dass diese Verluste gegen die sonstigen unvermeidlichen Versuchsfehler verschwindend klein sind.

Nach erfolgter Lösung lässt man erkalten und verjagt die salpetrigen Dämpfe, welche zersetzend auf die Bromwasserstoffsäure einwirken könnten, mittelst eines vorsichtig durch die Lösung geleiteten Luftstromes. Die folgenden Operationen müssen, um die Wirkung des Tageslichtes auf das Silberbromid zu vermeiden, im gelben Lichte gemacht werden, zu welchem Zwecke die Fenster des Laboratoriums mit gelbem Glas versehene Blendladen besitzen; zur grösseren Sicherheit wird die Schüttelflasche noch mit einem schwarzen Tuche umhüllt. Man lässt nun mittelst der Pipette 100 ccm Normalbromwasserstoffsäure in die Flasche laufen. Der Inhalt der Pipette sowohl als der Titer der Säure sind so bemessen, dass bei einer bestimmten Temperatur, z. B. bei 18°, die aus der Pipette laufende Menge Säure genau 1 g Silber fällt. Die Temperatur der Säure während der Operation ermittelt man mit Hülfe eines kleinen Thermometers, welches im Inneren des die Vorrathsflasche mit der Pipette verbindenden Zuflussrohres sich befindet, und kann dann an der Hand von Tabellen die

nöthige Correctur anbringen. Einfacher ist es jedoch, mittelst des weiter unten angegebenen Verfahrens sich von der Temperatur unabhängig zu machen (vergl. S. 8).

Man schüttelt die Flasche mit der Hand oder, im Falle von mehreren gleichzeitig auszuführenden Proben, mit Hülfe einer Schüttelvorrichtung so lange, bis das zusammengeballte Bromsilber sich abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Man nimmt alsdann die Flasche aus ihrer Umhüllung, stellt sie in Augenhöhe vor sich hin und lässt aus einer besonderen, in Cubikcentimeter eingetheilten Pipette einen Tropfen Zehntel-Normalbromwasserstoffsäure hineinfallen. Die Ausflussöffnung der Pipette ist so geregelt, dass ein Cubikcentimeter beim Ausfliessen genau 25 Tropfen bildet. Da in Folge der verschiedenen Dichten der Tropfen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet, so erkennt man leicht, wenn man das Auge mit dieser Oberfläche in eine Ebene bringt, ob sich eine Trübung bildet oder nicht, und man schätzt nach deren Stärke und besonders nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie entsteht, die Menge Silber, welche noch in Lösung ist. Dementsprechend fügt man die nöthige Anzahl Tropfen oder Cubikcentimeter Säure aus der kleinen Pipette hinzu (1 ccm = 1 mg, 1 Tropfen = 0,04 mg Silber) und schüttelt. In dieser Weise fährt man fort, bis ein Tropfen Säure nur eine sehr schwache Trübung erzeugt und der nächstfolgende ohne Einwirkung bleibt. Es kann aber vorkommen, dass der Tropfen Säure, welchen man hinzufügt, nachdem man mit einer abgeschätzten Anzahl von Cubikcentimetern oder Tropfen geschüttelt hatte, keine Trübung mehr hervorbringt, und in diesem Falle hat man wahrscheinlich durch Hinzufügen der abgeschätzten Anzahl von Cubikcentimetern oder Tropfen die Endreaction überschritten. Man titrirt alsdann in derselben Weise mit der Zehntel-Normalsilberlösung zurück und benutzt dabei eine Pipette, welche genau dieselbe Eintheilung und Tropfenbildung hat wie die Pipette für die Säure. Bei der Berechnung ist Folgendes zu beachten. Da der zuletzt hinzugefügte Tropfen Säure oder Silberlösung keine Wirkung hervorgebracht hat, so zählt derselbe nicht, und vom vorletzten Tropfen ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass nur ein Theil desselben nöthig war, um die eben noch wahrnehmbare Trübung zu erzeugen, man bringt ihn daher nur zur Hälfte in Rechnung. Es seien z. B. ausser den 100 ccm Normalbromwasserstoffsäure noch 1 ccm und 16 Tropfen Zehntel-Normalsäure verbraucht worden, so wird man, nach dem vorhin Gesagten, nur $14\frac{1}{2}$ Tropfen in Rechnung bringen, so dass die zur Fällung nöthige Säure 1 g + 0,001 g + $14\frac{1}{2} \times$ 0,00004 g = 1,00158 g Silber entspricht (abgesehen von einer etwa nöthigen Correctur für die Temperatur).

Bei einer Probe, welche mit Zurücktitriren beendigt wurde, seien z. B. verbraucht worden ausser den 100 ccm Normalsäure noch 2 ccm und 2 Tropfen Zehntel-Normalsäure, ferner beim Zurücktitriren 9 Tropfen

Zehntel-Normalsilberlösung; von diesen letzteren sind, wie oben ausgeführt wurde, $1^1/_2$ Tropfen abzuziehen, so dass $7^1/_2$ Tropfen von der im Ueberschuss zugesetzten Säure in Abzug zu bringen sind; es sind somit zur Silberfällung nöthig gewesen 100 ccm Normalsäure, ferner 1 ccm und $19^1/_2$ Tropfen Zehntel-Normalsäure, entsprechend $1\,g + 0{,}001\,g + 19^1/_2 \times 0{,}00004\,g = 1{,}00178\,g$ Silber.

Hat man durch Hinzufügen der 100 ccm Normalsäure schon einen Ueberschuss an Säure in die Flüssigkeit gebracht, war also der Gehalt der letzteren an Silber weniger als 1 g, was man daran erkennt, dass der erste nach dem Schütteln zugesetzte Tropfen Zehntel-Normalsäure keine Trübung erzeugt hat, so verfährt man folgendermaassen. Man fügt einen Tropfen Zehntelsilberlösung hinzu, wodurch der Tropfen Zehntelsäure genau compensirt wird, so dass diese beiden Tropfen nicht in Rechnung kommen. Man schüttelt und titrirt nun mit der Silberlösung zurück, eventuell unter Zuhülfenahme der Zehntelsäurelösung, falls man zu viel von ersterer hinzugefügt hatte, analog wie vorhin beschrieben (S. 7). Hat man z. B. 10 Tropfen Zehntelsilberlösung (ausser dem zur Compensirung des Tropfens Säure hinzugefügten Tropfen) angewandt, so sind, wie oben (S. 7) bemerkt, $8^1/_2$ Tropfen in Rechnung zu ziehen, und die Lösung enthielt somit $1\,g - 8^1/_2 \times 0{,}00004 = 0{,}99966\,g$ Ag.

Anstatt die S. 7 erwähnte Correctur für die Temperatur anzubringen, verfährt man zweckmässiger in folgender Weise. Man wägt zu gleicher Zeit mit den zu analysirenden Proben eine Probe chemisch reines Silber (1,001 — 1,003 g) ab, welche man in derselben Weise löst und weiter behandelt wie die Proben der Legirungen. Da die Temperatur während dieser Operationen leicht constant zu halten ist, so ist man von derselben ganz unabhängig, so dass selbst eine grössere Differenz zwischen der Temperatur, bei welcher die Normalsäure hergestellt und derjenigen, bei welcher die vergleichenden Titrirungen ausgeführt wurden, keine Rolle spielt. Dieses Verfahren, den Gehalt der Legirungen durch directen Vergleich mit einer bekannten Menge von chemisch reinem Silber zu bestimmen, hat überdies den Vortheil, einen Fehler, welcher aus einer geringen Ungenauigkeit oder Veränderung des Titers der Normalsäure stammen könnte, zu vermeiden.

Hat man beispielsweise 1,0024 g reines Silber abgewogen und zu dessen Fällung 1 ccm und 12 Tropfen, also 37 Tropfen, Zehntel-Normalsäure verbraucht, und hat man andererseits 2 ccm und 3 Tropfen = 53 Tropfen Säure bei der Titrirung der Legirung verbraucht, so hat man für letztere 16 Tropfen Säure mehr verbraucht, entsprechend $16 \times 0{,}00004 = 0{,}00064\,g$ Ag. Die Legirung enthielt somit $1{,}0024 + 0{,}00064 = 1{,}00304\,g$ Ag.

B. Guillaume-Gentil[1]) macht darauf aufmerksam, dass die

---

[1]) Schweizer Wochenschr. f. Pharm. 30, 133.

Gay-Lussac'sche Methode nicht für alle Legirungen direct verwendbar ist, z. B. nicht für Legirungen, welche Quecksilber, Gold in gewissem Verhältnisse, Zinn, Antimon, Blei, Eisen, Wismuth oder Schwefelsilber enthalten. Bei Gegenwart von Quecksilber fügt man zur Lösung Ammoniak und Essigsäure (siehe S. 1), bei Gegenwart von Wismuth Weinsäure hinzu. Gold muss vorher abgeschieden werden, während silbersulfidhaltiges Silber zuerst mit Schwefelsäure zu behandeln ist.

Die Volhard'sche Titrirmethode[1]) ist einer ausgedehnteren directen Anwendung fähig als die Gay-Lussac'sche, man braucht den Silbergehalt der Legirung nicht im Voraus zu kennen. Die hierzu erforderlichen Lösungen sind:

1. Ammoniumrhodanid als Maassflüssigkeit. 7,5 bis 8 g des käuflichen Salzes werden in Wasser zu einem Liter gelöst. Das Ammoniumsalz ist dem Kaliumsalz vorzuziehen, weil es leichter chlorfrei zu erhalten ist und eventuell durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden kann. Indessen schadet ein geringer Chlorgehalt nicht. Vom Kaliumsalz würde man 10 g abwägen.

Da die Sulfocyanide ihrer hygroskopischen Eigenschaft wegen die genaue Abwägung einer bestimmten Menge nicht gestatten, so wägt man die oben angegebenen Mengen ab und ist alsdann sicher, bei der nachherigen Urprüfung der Lösung einen Titer zu finden, welcher etwas stärker ist als zehntel-normal, so dass man die Lösung durch Verdünnen so einstellen kann, dass je nach Belieben 1 ccm derselben entweder 0,01 oder 0,0108 g Ag entspricht. Die verdünnten Lösungen des Rhodankaliums sowohl als des Rhodanammoniums sind haltbar.

2. Eine kalt gesättigte Lösung von Eisenammoniumalaun als Indicator. Die Anwendung dieses Salzes als Indicator ist zweckmässiger als die von Kaliumchromat (Mohr), weil die Reaction viel empfindlicher ist und weil man in saurer Lösung statt in neutraler operiren kann. Zur Urprüfung der Rhodanidlösung löst man 0,3 bis 0,4 g chemisch reines Silber in 8 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2), verjagt die salpetrige Säure durch Kochen und lässt völlig erkalten. Grösserer oder geringerer Gehalt an Salpetersäure ist ohne Einfluss auf die Reaction, nur muss die Titrirung in kalter Flüssigkeit erfolgen, da Rhodanwasserstoffsäure in der Wärme durch Salpetersäure zersetzt und die Farbe des Eisenrhodanids zerstört wird. Man verdünnt mit etwa 200 ccm Wasser, setzt 5 ccm der Eisenalaunlösung hinzu und bringt, falls sich die Farbe des Ferrisalzes bemerklich macht, dieselbe durch Zusatz von wenig farbloser Salpetersäure (1,2) zum Verschwinden. Dann lässt man aus der Bürette die Rhodanlösung zufliessen. Der entstehende weisse Niederschlag von Rhodansilber (AgCNS) bleibt anfangs in der Flüssigkeit suspendirt, während jeder einfallende Tropfen

[1]) Journ. f. prakt. Chem., N. F., 9, 217 (1874); Ann. d. Chem. 190, 1 (1878); Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 171 (1874); 17, 482 (1878).

die blutrothe Färbung von Eisenrhodanid erzeugt, welche durch beständiges Umschwenken rasch verschwindet, wobei der Silberniederschlag sich zusammenballt und absetzt. Das Ende der Reaction giebt sich dadurch zu erkennen, dass die klare Flüssigkeit einen schwachen lichtbräunlichen Farbenton annimmt, der auch bei öfterem Umschwenken nicht verschwindet. Hat man auf diese Weise festgestellt, welcher Menge Silber 1 ccm der Rhodanlösung entspricht, so kann man letztere der bequemeren Rechnung halber, wie oben angegeben, verdünnen.

Die Bestimmung des Silbers in Silberlegirungen geschieht in derselben Weise wie die Titerstellung. Man löst von der Legirung, deren Gehalt an Silber meist annähernd bekannt ist, eine entsprechende Menge in Salpetersäure auf und verjagt die salpetrige Säure. Von der Legirung der deutschen Silbermünzen verwendet man 0,3 bis 0,4 g, von Silberloth (Silber, Kupfer, Zink mit ca. 68 Proc. Ag) etwa 0,7 bis 0,9 g. Die Titrirung kann auch in schwefelsaurer Lösung geschehen. Was die Anwesenheit der fremden Metalle anlangt, so sollen von Kupfer nicht mehr als 70 Proc. vorhanden sein, weil sonst die Erkennung der Endreaction durch Bildung von schwarzem Cuprirhodanid erschwert wird. Man kann jedoch den Kupfergehalt durch Mitauflösen einer bestimmten Menge reinen Silbers beliebig herabsetzen. Blei, Cadmium, Thallium, Wismuth, Zink, Eisen und Mangan, welche farblose oder wenig gefärbte Lösungen bilden, stören nicht. Ist die Lösung durch Kobalt- oder Nickelsalz stark gefärbt, so fügt man am besten einige Tropfen Rhodanidlösung im Ueberschuss hinzu und titrirt darauf mit einer auf die Rhodanidlösung eingestellten Silberlösung zurück, wobei die Farbe des Kobalt- oder Nickelsalzes plötzlich so scharf hervortritt, dass man dann auch umgekehrt beim Zutropfen von Rhodanidlösung den Farbenübergang ins Gelblichbräunliche genau erkennen kann. Arsen, Antimon und Zinn sind ohne Einfluss auf die Erkennung der Endreaction. Die einzigen Metalle, welche das Verfahren unanwendbar machen, sind Quecksilber, welches durch Glühen der Legirung zu entfernen ist, und Palladium, welche selbst mit Rhodanid reagiren.

Die Volhard'sche Methode wird nach Guillaume-Gentil[1]) in den französischen Münzen angewandt.

Zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen eignet sich die Methode von Pisani[2]), welche darauf beruht, dass Jod, zu einer verdünnten neutralen Lösung von Silbernitrat gesetzt, Silberjodid und Silberhypojodit bezw. Silberjodat bildet:

$$2\,AgNO_3 + 2\,J + H_2O = AgJ + AgJO + 2\,HNO_3$$
$$6\,AgNO_3 + 6\,J + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3.$$

Benutzt man anstatt einer Jodlösung eine Lösung von Jodstärke, so wird die blaue Farbe derselben so lange verschwinden, bis alles

[1]) Loc. cit. — [2]) Ann. des mines 1856, p. 83; Jahresber. von Liebig und Kopp 1856, S. 749.

Silber an Jod gebunden ist, wobei die verbrauchte Menge Jod der vorhandenen Silbermenge proportional ist. Den Wirkungswerth der Jodlösung bestimmt man direct mittelst einer Lösung von bekanntem Silbergehalt.

Zur Darstellung der Jodstärkelösung reibt man 2 g Jod mit 15 g Stärkemehl unter Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Wasser zusammen, erhitzt etwa eine Stunde lang im verschlossenen Kolben im Wasserbade und löst in Wasser auf. Zur Titerstellung dieser Lösung nimmt man 10 ccm einer neutralen Lösung von Silbernitrat (1 g Ag im Liter), versetzt mit etwas reinem, gefälltem Calciumcarbonat, um die frei werdende Salpetersäure zu binden, und lässt die blaue Jodlösung zulaufen, bis die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung annimmt. Man verdünnt die Jodstärkelösung so weit, dass 10 ccm Silberlösung 50 bis 60 ccm der ersteren entsprechen. Andererseits sind sehr verdünnte Silberlösungen so weit zu concentriren, dass von der Jodlösung zwischen 50 bis 100 ccm verbraucht werden. Es dürfen jedoch keine Stoffe zugegen sein, welche die Jodstärke zersetzen, wie Reductionsmittel, Quecksilberoxyd- und -oxydulsalze, Zinnoxydul- und Antimonoxydsalze, Arsenite, Eisen- und Manganoxydulsalze, Goldchlorid etc. Blei- und Kupfersalze stören die Reaction nicht (s. unter Kupfer).

Geringe Mengen von Silber, wie sie in armen Silbererzen, in Pyriten, Bleiglanz und in Metallen (z. B. Weichblei) vorkommen, werden am schnellsten und am sichersten auf trockenem Wege bestimmt, falls es sich nicht um die Bestimmung der übrigen Bestandtheile handelt.

B l e i.

Qualitativer Nachweis.

Blei wird in seinen Lösungen gewöhnlich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erkannt. Wegen der geringen Löslichkeit des Bleisulfats in schwefelsäurehaltigem Wasser (1 : 36 500) kann die zu untersuchende Lösung in sehr verdünntem Zustande zur Anwendung kommen. Eine Verwechselung mit Silber ist in diesem Falle nicht zu befürchten, da die Löslichkeit des Silbersulfats in reinem Wasser wie 1 : 200, und in schwefelsäurehaltigem noch grösser ist. Der Niederschlag von Bleisulfat ist mehr löslich in Gegenwart von Salz- oder Salpetersäure, dagegen unlöslich in Alkohol. Es empfiehlt sich daher, letzteren immer zuzusetzen, wenn es sich um Nachweis sehr geringer Mengen von Blei handelt. Sind Salz- oder Salpetersäure in grösserer Menge zugegen, so verdampft man die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Probe am besten im Wasserbade und fügt zu dem Rückstande verdünnten Alkohol. Obschon Ammoniumsalze den Niederschlag leichter lösen, so schadet die Gegenwart derselben dem Nachweis nicht, wenn man die Fällung mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure bewirkt.

Als Lösungsmittel für den Niederschlag dient Ammoniumacetat oder -tartrat in alkalischer Lösung. Kaliumchromat fällt aus diesen Lösungen gelbes Bleichromat aus. Während Bleisulfat aus seiner Lösung in alkalischer Ammoniumacetat- und -tartratlösung durch Schwefelsäure ausgefällt wird, ist dies, nach den Beobachtungen von S. Rovera, nicht der Fall bei einer alkalischen Lösung von Ammoniumcitrat [1]). Um Bleisulfat in Carbonat zu verwandeln, genügt es, dasselbe mit einer Lösung von Alkalicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln. Bleisulfat ist ferner löslich in Natriumthiosulfat, Kali- und Natronlauge und ausserdem nach H. C. Debbits [2]) in den Acetaten von Natrium, Calcium, Magnesium, Zink, Nickel und Kupfer, nicht in Silber- und Quecksilberacetat. Nach Reinitzer und Stork [3]) ist Bleisulfat auch in Eisenoxydulacetat löslich. Baryumacetat verwandelt es

---

[1]) Crookes, Select Methods, 3. Aufl., 1894, S. 315. — [2]) Derselbe, loc. cit. S. 315. — [3]) Monatsh. f. Chem. 3, 254 (1882).

bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in Bleiacetat unter Bildung von Baryumsulfat; die umgekehrte Umsetzung findet nicht statt.

Leitet man in eine durch Kali- oder Natronhydrat alkalisch gemachte Bleilösung einen Chlorstrom oder einen mit Brom beladenen Luftstrom, so fällt ein dunkelbrauner Niederschlag von wasserhaltigem Bleisuperoxyd aus. Derselbe Niederschlag, gemengt mit Mangansuperoxyd, entsteht durch Oxydation einer mit Zinkoxyd versetzten Bleilösung mittelst Kaliumpermanganat:

$$3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,ZnO = 3\,PbO_2 + 2\,MnO_2 + 2\,KNO_3 + 2\,Zn(NO_3)_2.$$

Da der Niederschlag von Bleisuperoxyd sich leicht auf elektrolytischem Wege bildet, selbst bei Mengen von 0,1 mg Blei in 150 ccm Flüssigkeit, so giebt die Elektrolyse ein bequemes Mittel an die Hand, geringe Spuren Blei, z. B. in Wasser, Citronensäure, Weinsäure, Backpulvern etc. zu entdecken, und dieser Nachweis ist um so werthvoller, als derselbe bei gleichzeitiger Anwesenheit von schweren Metallen, wie Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon und Eisen, geführt werden kann. Das einzige Metall, welches eine ähnliche Reaction giebt, ist Mangan; jedoch sind die beiden Niederschläge leicht von einander zu unterscheiden. Die Bedingungen zur Erzeugung des Niederschlages, welcher die Spuren von Blei nur als eine dunkle, oft irisirende Färbung auf der Platinanode zu erkennen giebt, werden bei der quantitativen Bestimmung des Bleies durch Elektrolyse angegeben werden.

Zum Nachweis kleinster Mengen von Blei in der Schwefelsäure und Weinsäure des Handels versetzt Teed[1]) die Schwefelsäure unter Abkühlen mit Salzsäure (nicht mit Chlorwasserstoffgas), wodurch alles Blei abgeschieden wird und sich durch Opalescenz der Säure zu erkennen giebt; Weinsäure wird zuerst verbrannt, die Asche mit Schwefelsäure behandelt und diese Lösung alsdann mit Salzsäure versetzt. — Zum Nachweis von Blei in Limonaden und Mineralwassern benutzt Teed Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Um das Blei neben etwa vorhandenem Kupfer und Eisen zu erkennen, macht er das Mineralwasser mit Ammoniak alkalisch, versetzt mit wenig Cyankalium und hierauf mit Schwefelammonium, wodurch nur Bleisulfid gefällt wird.

Für den Nachweis von Blei in Weinsäure und Citronensäure des Handels, welche, da sie in bleiernen Gefässen zur Krystallisation eingedampft werden, in der Regel bleihaltig sind, zieht Warington[2]) die Reaction mit Schwefelammonium in alkalischer Lösung der Säuren der Reaction mit Schwefelwasserstoff vor; Eisen und Kupfer werden durch vorheriges Kochen mit etwas Cyankalium in Lösung gehalten.

---

[1]) The Analyst 17, 142 (1892). — [2]) Journ. of the Society of Chemical Industry 12, 97 (1893).

Bei der Fällung des Bleies als Sulfid ist nach Mertons[1]) darauf zu achten, dass Bleisulfid bei Gegenwart von Chlorcalcium schon durch einen bedeutend geringeren Ueberschuss von Salzsäure gelöst wird, als sonst dazu erforderlich ist.

Crookes[2]) macht darauf aufmerksam, dass das Bleichromat als das in Wasser und Essigsäure am wenigsten lösliche Bleisalz in manchen analytischen Fällen den Vorzug vor dem Sulfat und Sulfid verdient, zumal da die Zahl der unlöslichen Chromate eine beschränkte ist. So werden z. B. Spuren von Blei, welche in der Form von Sulfat oder Sulfid nicht mehr wahrnehmbar sind, leicht neben Kupfer erkannt, wenn man die mit Kaliumbichromat versetzte essigsaure Lösung einige Zeit der Ruhe überlässt, wonach sich der charakteristische gelbe Niederschlag absetzt. Auf dieselbe Weise lassen sich Spuren von Blei im Handelszink leicht nachweisen. Bei Gegenwart von Wismuth fällt etwas Wismuthchromat mit dem Bleichromat aus und muss auf gewöhnlichem Wege davon getrennt werden.

Jannasch[3]) benutzt die Unlöslichkeit des Bleichromats in ammoniakhaltigem Wasser, um Blei von Silber zu trennen. Man versetzt die Lösung der beiden Metalle mit etwas Salpetersäure, bringt zum Kochen und fügt Kaliumchromat oder -bichromat in geringem Ueberschuss hinzu; darauf macht man die Lösung mit verdünntem Ammoniak alkalisch und filtrirt den Niederschlag von Bleichromat nach kurzem Erwärmen ab. Zum Nachweis des Silbers versetzt man das ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure und fällt das Silber mit Salzsäure.

Zum schnellen Nachweis von Blei in Zinn wurde von Forpoz[4]) vorgeschlagen, einen Tropfen Salpetersäure einige Minuten auf die gut gereinigte Oberfläche des Zinns einwirken zu lassen, darauf den Säureüberschuss durch gelindes Erhitzen zu verjagen und nach dem Abkühlen den Fleck mit einer 5 proc. Jodkaliumlösung zu betupfen, wobei ein Bleigehalt sich durch die gelbe Farbe des Bleijodids zu erkennen giebt. Perron[5]) bemerkt hierzu, dass diese Probe zu Irrthümern führen kann, weil nach dem vorsichtigen Verjagen des Säureüberschusses (starkes Erhitzen muss wegen der leichten Zersetzbarkeit des Bleinitrats vermieden werden) immer noch genug freie Säure übrig bleibt, um aus dem Jodkalium Jod frei zu machen, dessen Farbe die Färbung des Jodbleies verstärkt. Crookes betupft die zu untersuchende Stelle des Zinns mit concentrirter Essigsäure und fügt einen Tropfen Jodkaliumlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Blei bildet sich in zwei oder drei Minuten ein gelber Fleck von Bleijodid.

Ein Gehalt von Bleisuperoxyd in der Bleiglätte lässt sich

---

[1]) Pharm. Central-Halle 34, 273 (1893). — [2]) Select Methods, 3. Aufl., 1894, S. 318. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1500 (1893). — [4]) Crookes, Select Methods, 3. Aufl., 1894, S. 322. — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] 20, 241 (1890).

nach Crookes[1]) erkennen, wenn man die Glätte mit Chlornatrium und Kaliumbisulfat in einem Reagircylinder erhitzt, in welchen man einen mit Indigolösung getränkten Papierstreifen hängt. Ist Superoxyd vorhanden, so bewirkt das sich entwickelnde Chlor die Entfärbung des Papieres.

Ueber den elektrolytischen Nachweis von Blei im Harn hat Frankel[2]) Versuche angestellt, welche zeigen, dass Metalle nach dem Durchgang durch den Organismus in dessen Secreten sich in einer Form befinden können, welche den directen Nachweis erschwert oder unmöglich macht. Er fand, dass aus bleihaltigem Harn, der von Patienten stammt, die an Bleivergiftung erkrankt sind, bei der gewöhnlichen Art der Elektrolyse unter keinen Umständen Blei weder am positiven noch am negativen Pol abgeschieden wird. Versetzt man dagegen gesunden Harn mit Bleinitrat und unterwirft ihn der Wirkung des Stromes, so scheidet sich zwar auch kein Bleisuperoxyd am positiven, wohl aber Blei in schwammiger Form am negativen Pol ab. Gegenwart freier Salpetersäure wirkt hindernd auf die Abscheidung des metallischen Bleies. Bleisuperoxyd scheidet sich auch unter diesen Umständen nicht ab. — Zur Nachweisung des Bleies im Harn ist es daher erforderlich, die organische Substanz durch Salzsäure und Kaliumchlorat zu zerstören, wonach man am besten das Blei durch Schwefelwasserstoff fällt.

Zum schnellen Nachweis von Silber neben viel Blei löst Johnstone[3]) die Legirung der beiden Metalle (z. B. des vor dem Löthrohr erhaltenen Metallkornes) in Salpetersäure und legt in die Lösung einen Kupfer- und einen Zinkstreifen. Der Zinkstreifen bedeckt sich dabei mit ausgeschiedenem Blei, der Kupferstreifen mit dem Silber. Zur besseren Erkennung der ausgeschiedenen Metalle taucht man die Metallstreifen einen Augenblick in mässig concentrirte Salpetersäure und darauf in Kaliumbichromatlösung, wobei das Silber auf dem Kupfer sich rothbraun und das Blei auf dem Zink sich citronengelb färbt.

Um minimale Bleimengen in Wasser zu erkennen und zu bestimmen und dabei das zeitraubende Eindampfen grosser Wassermengen zu umgehen, versetzt Berntrop[4]) das zu untersuchende Wasser mit einer genügenden Menge Natriumphosphat, schüttelt tüchtig und lässt 24 Stunden stehen, wobei mit den Calcium- und Magnesiumsalzen des Wassers jede Spur von Bleiverbindungen gefällt wird. Ist das Wasser besonders weich, so empfiehlt es sich, vorher etwas Chlorcalciumlösung zuzusetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgehebert, der Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt, in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft

---

[1]) Loc. cit. p. 322. — [2]) Chem. News 68, 5 (1893). — [3]) Ibid. 60, 309 (1889). — [4]) Chem.-Ztg. 20, 1020 (1896).

und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der abfiltrirte Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und in der so erhaltenen Lösung das Blei mit den gewöhnlichen Reagentien (Schwefelsäure, Kaliumchromat, Jodkalium) nachgewiesen bezw. bestimmt. Ist der Bleigehalt so gering, dass Schwefelwasserstoff nur eine Färbung hervorbringt, so kann derselbe colorimetrisch bestimmt werden. Nach den Versuchen von Berntrop geben 0,0001 g Blei in 1 Liter und 0,00025 g in 10 Liter Wasser, nachdem das Blei mit Natriumphosphat abgeschieden und in der beschriebenen Weise in Lösung gebracht wurde, noch deutliche Färbung mit Schwefelwasserstoff. In einem Volumen von 10 Liter Wasser, welches 0,005 g Blei enthielt, konnte das Blei in der angegebenen Weise als Schwefelblei abgeschieden und dieses behufs quantitativer Bestimmung in Sulfat übergeführt werden.

Sind andere Schwermetalle, wie Kupfer, Zinn etc., zugegen, so befinden diese sich auch in dem Phosphatniederschlage und müssen von Blei getrennt werden.

Kollrepp[1]) bedient sich des geronnenen Eiweisses, um Spuren von Schwefelblei, welche ihrer colloidalen Beschaffenheit wegen nicht filtrirbar sind, niederzureissen. Dieses Verfahren, welches der Verfasser auf die Bestimmung von Zuckerlösungen anwendet, ist einer allgemeineren Anwendung fähig. Man lässt die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff einige Stunden stehen, fügt etwas Eiweisslösung hinzu und kocht auf. Alkalische Lösungen müssen vor dem Zusatz des Eiweisses mit Essigsäure neutralisirt werden.

Der das Schwefelblei enthaltende Niederschlag wird abgesaugt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verascht. Zur Entfernung der Schwefelsäure wird die Asche mit Wasser befeuchtet, mit etwas Soda schwach geglüht und der Rückstand mit Wasser bis zum Ausbleiben der Schwefelsäurereaction gewaschen. Der Rückstand wird mit dem Filter verascht und die Asche eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure ausgekocht. Darauf wird filtrirt, das Filtrat fast bis zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und im Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Nachweis von Blei im Trinkwasser nach Guldensteeden Egeling, siehe Kupfer.

Kleine Mengen von Silber im Bleiglanz können nach folgendem, von Krutwig[2]) angegebenem Verfahren gefunden werden. Dasselbe beruht auf dem Verhalten von Natronlauge zu einem Gemisch von Blei- und Silbersalz. Während Natronlauge in Bleisalzlösung einen im Ueberschuss der Lauge löslichen Niederschlag von Bleihydroxyd, in Silberlösungen dagegen einen im Ueberschuss unlöslichen, graubraunen Niederschlag von Silberoxyd erzeugt, entsteht in einem

---

[1]) Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 38, 126 (1897). — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 307, 1264 (1882).

Gemisch von Blei- und Silbersalz durch dasselbe Reagens ein prachtvoll gelber Niederschlag, welcher in Wasser und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak dagegen sehr leicht löslich ist. Der Niederschlag schwärzt sich schnell am Lichte; er besteht aus einer Verbindung von Bleioxyd und Silberoxyd, deren Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt ist.

Eine verdünnte Lösung von Silbernitrat, in welcher nur 1 mg Silber vorhanden ist, giebt auf Zusatz einiger Tropfen einer alkalischen Bleilösung noch den gelben Niederschlag. Umgekehrt lassen sich Spuren von Blei in alkalischer Lösung durch Silbernitrat nachweisen.

Die Nachweisung von Silber im Bleiglanz geschieht nun auf die Weise, dass man 20 bis 25 g des Erzes durch Schmelzen mit einer Mischung von Weinstein, Soda und Borax in einem eisernen Tiegel reducirt, den, neben etwas Schwefel und Eisen, alles Silber enthaltenden Regulus in chlorfreier Salpetersäure löst, von etwa entstandenem Bleisulfat abfiltrirt und die Lösung mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt. Nach einigem Stehen setzt sich ein braungelber Niederschlag ab, den man nach dem Decantiren der Lösung auf einem Filter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit heissem Wasser auswäscht. Derselbe enthält neben der Bleioxyd-Silberoxydverbindung noch Hydroxyde des Bleies und des Eisens. Zum Nachweis des Silbers extrahirt man den Niederschlag auf dem Filter mit mässig concentrirtem Ammoniak, verdampft die erhaltene Lösung zur Trockne, löst in Salpetersäure und erhält nun auf Zusatz von Natronlauge den Niederschlag mit seiner charakteristischen gelben Farbe. Man kann auch aus der salpetersauren Lösung das Blei durch Schwefelsäure abscheiden und im Filtrate auf Silber mittelst Salzsäure prüfen.

Will man behufs quantitativer Bestimmung des Silbers in Bleierzen das Silber auf die vorhin erwähnte Weise abscheiden, so muss wenigstens 0,01 g Silber vorhanden sein. Man verfährt, wie bei dem qualitativen Nachweis angegeben, löst den aus Bleihydroxyd, Eisenhydroxyd und der Bleioxyd-Silberoxydverbindung bestehenden Niederschlag in Salpetersäure und fällt das Silber als Chlorsilber, das in bekannter Weise weiter behandelt wird.

Zur raschen Erkennung von Blei in der Emaille (Glas) empfiehlt Frank[1]) die von Müller (Braunschweig) herrührende Methode, nach welcher man ein Stückchen der Probe nur in der reducirenden Flamme zu erhitzen braucht, um an der eintretenden Schwärzung in sicherer Weise die Gegenwart von Blei zu erkennen.

Eine Trennung des Bleies von Silber, welche auf der Anwendung von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd beruht, ist von Jannasch[2]) angegeben worden. Zu der mit Salpetersäure versetzten

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1889, S. 117; Chem.-Ztg. 13, Rep. 80 (1889). — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1496 (1893).

Lösung der Metalle fügt man eine Mischung aus etwa gleichen Theilen concentrirtem Ammoniak und 2 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung, und fügt nachträglich etwas Ammoniumcarbonat hinzu. Das Blei fällt in Form eines röthlichgelben, aus Superoxyd und Oxyd bestehenden Niederschlages aus. Im Filtrat kann man das Silber nach Entfernung des Ammoniaks durch Kochen und Ansäuern mit Salpetersäure mittelst Salzsäure nachweisen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies.

Die Bestimmung des Bleies als Sulfid in saurer Lösung ist aus mehreren Gründen nicht empfehlenswerth. Fällt man aus salpetersaurer Lösung, so muss dieselbe sehr verdünnt sein; Salzsäure und Chloride dürfen nicht vorhanden sein, sonst fällt Bleichlorid mit dem Sulfid aus; soll Blei in einer stark salzsäurehaltigen Lösung als Sulfid gefällt werden, so muss zuerst mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Salpetersäure angesäuert werden (siehe auch bei Zink). Das Sulfid selbst muss mit vieler Vorsicht geglüht werden, um einerseits den richtigen Schwefelgehalt zu haben, andererseits keinen Verlust durch Verflüchtigung zu erleiden.

Um das Blei als Chlorid zu bestimmen (eine selten anzuwendende Methode, z. B. bei Bleichromat), versetzt man die Lösung mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss, dampft stark ein, mischt den Rückstand mit starkem Alkohol, dem man etwas Aether zugesetzt hat, und wäscht das Chlorblei mit ätherhaltigem Alkohol aus. Man wägt nach dem Trocknen bei 100° auf gewogenem Filter.

Die wichtigste Bestimmung des Bleies ist die als Sulfat, welche darin besteht, dass man die nicht zu verdünnte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt, das doppelte Volumen Alkohol zufügt, absitzen lässt, den Niederschlag mit Alkohol auswäscht und ihn getrennt vom Filter glüht; letzteres wird gesondert eingeäschert und die Asche nach Befeuchten mit etwas Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure getrocknet und geglüht.

Die Menge des zuzusetzenden Alkohols muss sich übrigens nach den anderen Substanzen richten, welche neben Blei in Lösung sind; so darf beispielsweise bei Legirungen mit vorwiegendem Kupfergehalte das Volumen des Alkohols nur ein Drittel des Gesammtvolumens betragen, wenn letzteres bei Anwendung von 1 g Legirung 45 ccm beträgt. Ist der Zusatz von Alkohol aus irgend einem Grunde schädlich, so muss die Fällung des Bleisulfats mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Schwefelsäure geschehen und dem Niederschlag längere Zeit zum Absitzen gelassen werden. Man wäscht alsdann mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, bis alle fremden Bestandtheile entfernt sind, worauf man die Schwefelsäure durch Alkohol verdrängt. Letztere Operation ist nöthig, damit das Filter beim Trocknen in der Wärme

nicht durch anhaftende Schwefelsäure verkohlt wird. Ist der Bleigehalt sehr gering, wie in manchen Sorten von Messing und Bronze, so ist es am besten, die Auflösung mit etwas mehr Schwefelsäure, als zur Umwandlung sämmtlicher Metalle in Sulfate erforderlich ist, auf dem Wasserbade zu verdampfen, bis alle anderen Säuren verjagt sind, dann vorsichtig (da die Schwefelsäure jetzt concentrirt ist) mit Wasser zu verdünnen und in der beschriebenen Weise die Bestimmung zu Ende zu führen. Für die Verdampfung sind Glasschalen aus Jenaer Glas sehr geeignet, weil sie gestatten, sich nach dem Aussehen des Sulfatniederschlages ein Urtheil über dessen Reinheit zu bilden. Bei Gegenwart von viel Eisenoxyd enthält der Niederschlag häufig schwer lösliches Eisenoxydsulfat, welches durch längeres Erhitzen in Lösung zu bringen ist.

Bleiverbindungen mit nur flüchtigen Säuren können bei Abwesenheit sonstiger fixer Bestandtheile direct mit Schwefelsäure in tarirter Schale übergossen und nach Verjagen des Säureüberschusses durch Glühen in Bleisulfat übergeführt werden.

Bezüglich der Fällung des Bleisulfats ist zu beachten, dass nach Levol die freie Schwefelsäure als Fällungsmittel nicht durch lösliche Sulfate (z. B. Kaliumsulfat) ersetzt werden darf, weil sich unter gewissen Bedingungen hierbei ein Doppelsalz von Blei und Alkalisulfat bildet, welches zwar durch längeres Waschen zersetzt wird, wobei aber Verluste durch gelöstes Bleisulfat unvermeidlich sind.

Die S. 14 erwähnte Fällung von Spuren von Blei mittelst Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung kann auch zur quantitativen Bestimmung des Bleies dienen. Hat der Niederschlag längere Zeit gestanden, oder ist derselbe in heisser Lösung erzeugt worden, so lässt er sich gut filtriren. Man löst ihn in heisser verdünnter Salzsäure, fügt einen kleinen Krystall von Weinsäure hinzu, macht mit Ammoniak alkalisch und fällt das Blei mit einigen Tropfen Schwefelammonium als Sulfid, welches man nach dem Waschen auf gewöhnliche Weise in Sulfat verwandelt und als solches wägt.

Um Bleisulfat aus kieselsäurehaltigen Rückständen oxydirter Erze auszuziehen, benutzt Lowe eine kalte concentrirte Lösung von Natriumthiosulfat. Der gewaschene Rückstand wird vom Filter in eine Schale oder ein Becherglas gebracht, mit dem Lösungsmittel umgerührt und absitzen gelassen. Man decantirt die Lösung auf ein Filter ab und behandelt den Rückstand noch zwei- oder dreimal in derselben Weise, worauf man auswäscht und in dem vereinigten Filtrate und Waschwasser das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Sulfid abscheidet, welches in bekannter Weise weiter behandelt wird.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Blei kann auf colorimetrischem Wege ausgeführt werden. Handelt es sich z. B. um die quantitative Bestimmung der S. 13 erwähnten Bleimengen in Wein-

oder Citronensäure, so stellt man sich genau in denselben Verhältnissen eine Lösung von der gleichen Säure, von deren Reinheit man sich überzeugt hat, her, versetzt sie mit Ammoniak und Schwefelammonium, wie die zu untersuchende Probe, und prüft, welcher Zusatz von Bleinitrat nöthig ist, um dieselbe Färbung hervorzurufen. Durch Vorversuche stellt man den Grad der Verdünnung fest, welcher gut vergleichbare Farbentöne ergiebt.

Von den Methoden zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies hat sich bisher diejenige am besten bewährt, bei welcher das Blei in Form von Superoxyd abgeschieden wird. Hauptbedingung zur Erzeugung eines festhaftenden Niederschlages ist indess die Anwendung einer mattirten Platinschale, welche als Anode dient (Classen). Die Abscheidung erfolgt in salpetersaurer Lösung (frei von Chlorverbindungen), und zwar richtet sich die Menge der zuzugebenden Salpetersäure nach der Temperatur des Bades und der angewandten Stromdichte. Zur Ausführung der Bleibestimmung fügt man zu der Lösung des Bleinitrats (die anzuwendende Menge desselben kann in weiten Grenzen schwanken; es gelingt sogar, bei fortgesetzter Stromwirkung, bis zu 4 g Bleisuperoxyd abzuscheiden) 20 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,35 bis 1,38), verdünnt auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 60 bis 65^0 und elektrolysirt mit einem Strom von ND_{100} = 1,5 bis 1,7 Amp. Die Fällung ist nach ca. 1$^1/_2$ Stunden beendet, wovon man sich überzeugt, indem man durch Zugabe von 20 ccm Wasser das Niveau der Flüssigkeit erhöht und beobachtet, ob die frisch benetzte Elektrodenfläche nicht mehr geschwärzt wird. Der Niederschlag wird nach erfolgter Stromunterbrechung mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 180 bis 190^0 getrocknet, um ihn in wasserfreies Superoxyd zu verwandeln [1]).

Da die elektrolytische Bestimmung des Bleies in der Praxis grosse Bedeutung für die Analysen des Bleiglanzes, von Hüttenproducten und Legirungen gewonnen hat, so hat B. Neumann [2]) den Einfluss untersucht, welchen die Anwesenheit anderer Metalle und Metalloide auf die Genauigkeit der Bleibestimmung ausübt. Dieses war von Wichtigkeit, da bei der Herstellung des Bades eine Trennung der Beimengungen in der Regel nicht vorausgeht, sondern die von der Gangart abfiltrirte salpetersaure Lösung der Substanz direct elektrolysirt wird.

Neumann giebt, in Uebereinstimmung mit dem Autor, als beste Bedingungen für die Abscheidung eine Stromdichte von ND_{100} = 1 bis 2 Amp. und eine Spannung von 2,3 bis 2,7 Volt an. Der Gehalt an freier Salpetersäure soll wenigstens 10 Proc. und die Temperatur des Bades 60 bis 70^0 betragen. Bei höherer Temperatur blättert sich der Niederschlag leicht ab [3]). Unter diesen Bedingungen erfolgt directe

---

[1]) Methode Classen, Siehe auch quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl. — [2]) Chem.-Ztg. 20, 381 (1896). — [3]) Diese Angaben sind entsprechend den Angaben des Verfassers.

Trennung des Bleies von Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Aluminium, Mangan, welche in Lösung bleiben, sowie von Kupfer, Antimon, Gold, Quecksilber, Cadmium, welche sich zum Theil auf der Kathode abscheiden. Nur Silber und Wismuth können sich unter Umständen zum Theil als Metall, zum Theil als Superoxyd abscheiden und somit in den Bleisuperoxydniederschlag übergehen. Beträgt der Gehalt an freier Salpetersäure aber ca. 20 Proc., so ist der erwähnte Fehler so gering, dass er praktisch vernachlässigt werden kann, wenn nicht gerade stark wismuthhaltige Erze zur Analyse vorliegen.

Als sehr störend für die Abscheidung des Bleisuperoxyds hat sich die Gegenwart von Arsen erwiesen, und zwar scheidet sich, unter sonst gleichen Umständen, um so weniger Blei als Superoxyd ab, je mehr Arsen in der Flüssigkeit vorhanden ist. Nach den Versuchen Neumann's wurden bei Gegenwart von 0,005 g Arsen (als Natriumarsenat) von angewendetem 0,2238 g Blei nach einstündiger Wirkung des Stromes 0,2126 g als Superoxyd niedergeschlagen; letztere Menge verminderte sich bei zunehmendem Gehalt an Arsen, und bei Zusatz von 0,05 g Arsen wurde überhaupt kein Superoxyd in der angegebenen Zeit mehr gebildet. Das nicht als Superoxyd gefällte Blei scheidet sich in Form von Metall zusammen mit Arsen an der Kathode ab, während ein Theil des Arsens als Arsenwasserstoff entweicht. Lässt man aber den Strom länger als eine Stunde einwirken, so löst sich das als Metall an der Kathode abgeschiedene Blei wieder auf und schlägt sich als Superoxyd an der Anode nieder, so dass es möglich ist, brauchbare Resultate zu erhalten, wenn der Arsengehalt nur Bruchtheile eines Procentes beträgt und die Elektrolyse genügend lange fortgesetzt wird.

Auf alle Fälle muss für eine genügende Menge Salpetersäure in der Flüssigkeit gesorgt werden, dieselbe muss wenigstens 20 Proc. betragen, da gefunden wurde, dass bei Verminderung dieser Menge die abgeschiedene Superoxydmenge sich ebenfalls verminderte. Gegenwart von Selen hat unter denselben Bedingungen ähnlichen störenden Einfluss auf die vollkommene Abscheidung des Bleisuperoxyds wie die Gegenwart von Arsen. Je mehr Selen vorhanden ist, um so mehr Blei scheidet sich zusammen mit Selen als Metall an der Kathode ab, um sich nachher, bei fortgesetzter Stromwirkung, wieder zu lösen und als Superoxyd an der Anode aufzutreten. Bei gleichen Mengen scheint unter sonst gleichen Bedingungen Selen weniger störend zu wirken als Arsen.

Neumann hat schliesslich auch den Einfluss, welchen die Anwesenheit von Mangan auf das Resultat haben kann, einer Prüfung unterzogen und gefunden, dass bei gewöhnlicher Temperatur und schwachen Strömen (0,8 Amp.) die Abscheidung des Bleisuperoxyds durch die Gegenwart von Mangan fast ganz verhindert werden kann, dass dagegen brauchbare Resultate erhalten werden, wenn man einen Strom von 1,6 bis 1,8 Amp. bei 2,5 bis 2,7 Volt und einer Temperatur von 70^0 anwendet, vorausgesetzt, dass der Mangangehalt nicht zu hoch

steigt (nicht über 3 Proc.) und der Gehalt an Salpetersäure durch zu lange Stromwirkung nicht zu sehr vermindert wird. Für die meisten Arten Bleiglanz, deren Mangangehalt nur Bruchtheile eines Procentes beträgt, spielt letzterer somit keine störende Rolle.

Maassanalytische Bestimmung des Bleies.

Von der grossen Zahl der in Vorschlag gebrachten Methoden ist keine, welche nicht mit mehr oder weniger grossen Mängeln behaftet wäre. Das nachstehend beschriebene Verfahren von Laurie[1]) zur Bestimmung kleiner Mengen von Blei verdient immerhin Beachtung. Dasselbe beruht auf der Fällung des Bleies als Bleichromat in essigsaurer Lösung mittelst einer Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalte, wobei man als Endreaction die Gelbfärbung benutzt, welche das überschüssig zugesetzte Chromat einem geringen Niederschlage von Chlorsilber ertheilt. Hierdurch unterscheidet sich die Methode von anderen, welche als Endreaction die rothe Färbung des Silberchromats benutzen, welch letztere Reaction, nach Laurie, weniger empfindlich ist, als die von ihm vorgeschlagene. Als Chromatlösung dient eine Lösung von Kaliumbichromat, von welcher 1 ccm ungefähr 0,0002 g Blei fällt; dieselbe wird auf reines Blei eingestellt. Man löst eine gewogene Menge von reinem Blei in möglichst wenig Salpetersäure, fügt Ammoniak hinzu, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, ferner so viel Chlornatrium, dass 0,5 bis 0,2 g auf 100 ccm Lösung kommen, und eine Menge von Kaliumacetat, welche gleich ist dem doppelten Gewicht des vorhandenen Bleies. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und lässt während dieser Zeit die Chromatlösung unter Umrühren zufliessen. Von Zeit zu Zeit fügt man einen Tropfen der klaren Lösung zu einem auf einer weissen Porcellanplatte befindlichen Tropfen Silbernitratlösung. So lange das Kaliumbichromat nicht im Ueberschuss vorhanden ist, entsteht ein weisser Niederschlag von Silberchlorid. Bei einem Ueberschuss dagegen färbt sich das Silberchlorid gelb, und diese Reaction ist so empfindlich, dass nach dem Autor 0,0003 Thle. Bichromat in 100 ccm Wasser noch eine deutliche Gelbfärbung hervorrufen. Die Titrirung einer zu untersuchenden Bleilösung geschieht nun in ähnlicher Weise, wobei auf Folgendes zu achten ist. Sind Chloride in der Lösung vorhanden, so darf deren Menge nur 0,5 bis 0,2 g Chlornatrium entsprechen; bei einem geringeren Gehalt fällt der Chlorsilberniederschlag zu gering aus, bei grösserem verdeckt die weisse Farbe des letzteren die Gelbfärbung. Die Anwesenheit grösserer Mengen anderer Salze wirkt schädlich. Saure Lösungen müssen sorgfältig neutralisirt und hierauf mit Alkaliacetat versetzt werden. Beim Zufügen des letzteren scheiden sich häufig basische

[1]) Chem. News 68, 211 (1893).

Salze aus, und eine geringe Trübung entsteht auf Zusatz von Chlornatrium. Beides beeinflusst indessen das Resultat nicht, da die Niederschläge beim Erhitzen in Chromat verwandelt werden. Das oben erwähnte Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden ist nöthig, um den sich bildenden Niederschlag von Bleichromat zum Absetzen zu bringen. So lange der Niederschlag in Suspension bleibt, würde seine gelbe Farbe die Endreaction stören, fügt man aber die grösste Menge des erforderlichen Kaliumbichromats auf einmal hinzu, so bleibt beim Erhitzen und Umrühren nur ein leichtes Häutchen an der Oberfläche der Flüssigkeit bestehen, welches beim Berühren mit einem als Pipette dienenden Capillarrohre sich gegen die Wand des Gefässes zurückzieht, so dass es möglich ist, einen Tropfen klarer Lösung für die Endreaction heraus zu heben. Der durch erneuten Zusatz von Chromat entstehende Niederschlag setzt sich beim Umrühren ohne Schwierigkeit ab.

Alexander[1]) gründet eine maassanalytische Methode der Bleibestimmung auf die Ausfällbarkeit des Bleies als Bleimolybdat, welches in Essigsäure unlöslich ist, wobei er das Ende der Reaction durch eine Tüpfelprobe mit Tanninlösung erkennt, welch letztere mit dem überschüssig zugesetzen Ammoniummolybdat eine gelbe Färbung erzeugt. Als Titerflüssigkeit dient eine Ammoniummolybdatlösung, welche man durch Auflösen von 9 g Salz in 1 Liter Wasser erhält und die man, wenn sie nicht klar ist, durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak klärt. Die Indicatorflüssigkeit besteht aus einer Lösung von 1 Thl. Tannin in 300 Thln. Wasser. Zur Titerstellung löst man $^1/_2$ bis 1 g chemisch reines Blei in Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen; nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtrirt, löst den Niederschlag in heisser Ammoniumacetatlösung, säuert mit Essigsäure an, verdünnt auf 250 ccm und lässt zu der kochenden Flüssigkeit die Molybdatlösung bis zur Endreaction hinzufliessen. Zur Bleibestimmung verfährt man analog, mit dem Unterschiede, dass man das abfiltrirte Bleisulfat mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung der löslichen Sulfate wäscht.

Trennung des Bleies von Silber.

Das nachstehende, von Benedikt und Gans[2]) angegebene Verfahren hat den Vorzug, die Trennung der beiden Metalle in beliebigen Verhältnissen mit gleicher Genauigkeit zu gestatten, und ist somit auch anwendbar auf die Analyse silberhaltiger Bleisorten, ferner zur Silberbestimmung im Bleiglanz.

Das Verfahren gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Jodide des Silbers und Bleies gegen verdünnte Salpetersäure. Die im

[1]) Engineering and Mining Journal; Berg- u. Hüttenmännische Ztg. 52, 201 (1893). — [2]) Chem.-Ztg. 16, 181 (1892).

Ganzen ca. 0,5 g Metall enthaltende Lösung der salpetersauren Salze wird mit kaltem Wasser auf 200 bis 300 ccm verdünnt und in einer Glasschale unter Umrühren mit 10 ccm einer 10 proc. Jodkaliumlösung versetzt. Hierauf fügt man 10 ccm chlorfreie, vorher mit 10 bis 20 ccm Wasser verdünnte Salpetersäure hinzu und erhitzt die bedeckte Schale auf dem Wasserbade, wobei die gelbe Farbe des Niederschlages anfänglich meist in Orangeroth übergeht. Das Bleijodid löst sich, die Flüssigkeit wird dunkelbraun und entwickelt Joddämpfe. Man verdünnt mit siedendem Wasser und erhitzt nun bei offener Schale, unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Flüssigkeit farblos oder hellgelb geworden, somit das Jod verjagt ist. Das Jodsilber kann in einem tarirten Röhrchen auf Glaswolle filtrirt, erst mit heissem, salpetersäurehaltigem, dann mit einigen Cubikcentimetern heissem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet werden. In der filtrirten Lösung, welche das Blei als Nitrat enthält, kann dasselbe auf gewöhnliche Weise bestimmt werden.

Die Gegenwart anderer Metalle derselben Gruppe, mit Ausnahme des Quecksilbers, stört die Abscheidung des Silbers nicht, da Kupferjodür, Wismuth- und Cadmiumjodid in Salpetersäure löslich sind. Quecksilberjodür dagegen wird in rothes Jodid verwandelt, welches nicht weiter angegriffen wird.

Zur Untersuchung einer Blei-Silberlegirung löst man dieselbe in Salpetersäure, verdünnt und fällt das Silber mit Jodkalium aus, genau wie vorhin beschrieben, und bestimmt das Blei im Filtrat.

Trennung von Blei und Silber in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd[1]).

Man versetzt die Flüssigkeit mit 5 ccm Salpetersäure und lässt dieselben durch einen Tropftrichter unter fortwährendem Umrühren in ein Gemisch von 25 ccm concentrirtem Ammoniak und 40 ccm 2 proc. Wasserstoffsuperoxyd tröpfeln. Unter häufigem Umrühren wartet man 3 bis 6 Stunden, ehe man den flockigen, braungelben Niederschlag auf dem Filter sammelt. Man wäscht ihn zuerst mit verdünntem Ammoniak, zuletzt mit kaltem Wasser vollständig aus und behandelt das so erhaltene Bleisuperoxydhydrat, wie weiter unten angegeben. Bewirkt man die Fällung in umgekehrter Weise, indem man die ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung im Ueberschuss zu der sauren Lösung der Metalle setzt, so verbleibt ein Theil Blei (ca. 0,5 Proc.) gelöst. In diesem Falle fügt man nachträglich 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat (oder etwas Ammoniumsulfat) hinzu. Das Ammoniumcarbonat der ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung

---

[1]) Jannasch, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1496 (1893); Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse.

gleich zuzusetzen, ist nicht statthaft, weil man alsdann einen weissen, trübe durch das Filter laufenden Niederschlag erhalten würde. Alle Operationen müssen in der Kälte geschehen.

Was nun die Umwandlung des Bleisuperoxydniederschlages in wägbare Form anlangt, so ist es am einfachsten, denselben, wie Jannasch es vorschlägt, durch geeignetes Glühen im Platintiegel in direct wägbares Bleioxyd zu verwandeln. Genannter beschreibt diese Operation mit folgenden Worten:

Man entfernt den getrockneten Niederschlag möglichst vollständig vom Filter, zerlegt dasselbe vorsichtig in kleine Schnitzel und giebt diese in einen Platintiegel. Dieser wird sodann bedeckt in einen Nickelbecher [1]) gestellt, welchen man seinerseits ebenfalls und zwar mit einer Asbestschale verschliesst, um auf diese Weise eine allmähliche Veraschung der organischen Substanz erzielen zu können. Die Erhitzung geschieht vermittelst eines sogenannten Siebbrenners (Fletscher-System), dem man zur Vergrösserung der Flamme das Gas aus zwei Hähnen zugleich zuführt. Zunächst wird erhitzt, bis das Filter ordentlich verkohlt ist, was meist 10 bis 15 Minuten dauert. Hierauf entfernt man die Asbestdecke und den Platindeckel, wobei in der Regel das verkohlte Filter von selbst zu erglühen beginnt. Jetzt muss man zeitweise die Flamme unter dem Luftbade entfernen, der glimmenden Asche vorsichtig mit dem Deckel Luft zufächeln und zum Schluss durch Rühren mit einem langen Platinstabe den Oxydationsprocess möglichst zu fördern suchen. Auch ist das Flachhinlegen des heissen Tiegels auf ein Thondreieck oder einen Asbestteller unter Luftzufächelung vermittelst der Hand sehr wirksam. Eine absolut vollständige Verbrennung erreicht man nicht immer, sondern es können noch kleine Kohlenflitterchen zurückbleiben, was aber ganz ohne Belang ist, denn man durchtränkt nunmehr den Tiegelrückstand mit ein paar Tropfen concentrirter Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade oder im Luftbade bis zur Trockne ein, giebt den früher bei Seite gestellten Niederschlag hinzu und setzt von neuem wie früher starker Luftbadhitze aus, wobei alle Kohle verschwindet.

Nach kurzer Zeit ist jetzt Alles vollständig verascht und oxydirt, so dass man ohne jedes Bedenken mit der freien Gasflamme schwach glühen und schmelzen darf, wobei das Platin nicht im mindesten leidet. Das Bleisuperoxydhydrat kann auch in verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd gelöst und das Blei als Bleisulfat abgeschieden und bestimmt werden.

Jannasch führt diese, jedenfalls mit vieler Vorsicht vorzunehmende Operation im Platintiegel aus, weil das schmelzende Bleioxyd den

---

[1]) Das als Luftbad dienende becherförmige Nickelgefäss hat 7 bis 9 cm Tiefe, unten 5 bis 6 cm und oben 7 bis 9 cm Durchmesser und ist im Inneren mit einem zum Tragen des Platintiegels bestimmten Dreieck versehen.

Porcellantiegel angreift, was zur Folge hat, dass eine nachträgliche Prüfung des Rückstandes auf vorhandene Beimengungen (Kieselsäure etc.) und somit eine vorzunehmende Correctur erschwert bezw. verhindert würde.

Zur Bestimmung des Silbers wird das ammoniakalische Filtrat in einer Porcellanschale bis zum Verjagen des Ammoniaks concentrirt, mit Salpetersäure angesäuert, noch einige Zeit erhitzt und filtrirt. Fast regelmässig findet man nämlich in der salpetersauren Flüssigkeit geringe Mengen unlöslicher Silberverbindungen, die man durch successive Behandlung des Filters mit Ammoniak, mit kochendem Wasser und mit verdünnter Salpetersäure wieder in Lösung bringt und mit dem Filtrat vereinigt. In letzterem bestimmt man das Silber als Chlorsilber.

Blei und Silber lassen sich nach Jannasch[1]) auch in ammoniakalischer Lösung durch Kaliumbichromat trennen: eine Lösung von je 0,5 bis 0,6 g der Nitrate in 100 ccm Wasser wird mit 2 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt, in einer Porcellanschale kochend mit einer kochenden, annähernd berechneten Menge von 10 proc. Kaliumbichromatlösung und hierauf unter Umrühren mit 15 ccm Ammoniak (1 : 3) vermischt. Der Niederschlag von Bleichromat wird 15 bis 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man lässt erkalten, filtrirt rasch ab, wäscht drei- bis viermal mit schwach ammoniakalischem Wasser, zuletzt ebenso oft mit reinem Wasser aus. Das Gewicht des Bleichromats wird entweder auf einem bei 100^0 getrockneten und gewogenen Filter bestimmt, oder man entfernt den bei ca. 90^0 getrockneten Niederschlag so viel als möglich vom Filter, verascht letzteres im Porcellantiegel, verdampft über der Asche einige Tropfen von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (zur Oxydation von Chromoxyd), bringt den Niederschlag in den Tiegel und glüht, wobei das Erhitzen nicht bis über den Schmelzpunkt gehen darf. Das Silber wird aus dem mit Salpetersäure schwach angesäuerten und mit Wasser verdünnten Filtrat mittelst Salzsäure ausgefällt. Besser ist es, den Ueberschuss an Ammoniak vor dem Ansäuern zu verjagen.

Bei der Silberbestimmung in den verschiedenen Bleisorten löst man je nach dem Silbergehalte 10 bis 50 g der Probe in einem Gemisch von gleichen Volumen Salpetersäure und gesättigter Weinsäurelösung. Die Gegenwart der letzteren Säure begünstigt, wohl in Folge des Antimongehaltes, die Auflösung bedeutend. Zur Lösung von 10 g des Metalles genügen 10 ccm Salpetersäure und 10 ccm Weinsäure. Nach beendigter Oxydation verdünnt man mit siedendem Wasser, filtrirt in eine Glasschale ab, verdünnt auf 300 bis 500 ccm, fügt nach dem Erkalten 10 ccm 10 proc. Jodkaliumlösung hinzu und verfährt, wie S. 24 angegeben. Tritt die Entwickelung von Joddämpfen und die Braun-

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1500 (1893).

färbung der Flüssigkeit nicht ein, so setzt man noch etwas verdünnte Salpetersäure hinzu. Hampe [1]) empfiehlt diese Methode zur Bestimmung des Silbers im Blei als die beste von allen Verfahren auf nassem Wege.

Soll der Silbergehalt im Bleiglanz ermittelt werden, so oxydirt man das Mineral mit einem Gemisch von gleichen Volumen Salpetersäure, Weinsäurelösung und Wasser, verdünnt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus, lässt das Filtrat erkalten und verfährt wie vorhin.

Die Methode hat bei Bleiglanz, sowie bei verschiedenen Bleisorten, auch bei silberarmen, Resultate ergeben, welche unter sich gut übereinstimmen und von den auf trockenem Wege erhaltenen nur innerhalb der Grenzen der „ausgleichbaren Differenzen“ abweichen.

Nach Dietrich [2]) sind folgende „ausgleichbaren Differenzen“ gestattet:

0,01	Proc.	Differenz	bei	einem	Gehalte	von	0	bis	0,15	Proc. Ag
0,02	„	„	„	„	„	„	0,15	„	0,30	„ „
0,03	„	„	„	„	„	„	0,30	„	0,60	„ „
0,04	„	„	„	„	„	„	0,60	„	1,2	„ „

Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat.

Bei der Oxydation des Bleiglanzes erhält man das Blei in der Form von Sulfat mit der Gangart zusammen als Rückstand. Die übliche Trennung beider durch Auskochen mit Salzsäure oder Erwärmen mit Ammoniumacetat oder -tartrat oder endlich durch Umwandlung des Sulfats in Carbonat mittelst Digerirens mit Natriumcarbonat ist zeitraubend (vergl. übrigens S. 19). Benedikt [3]) (vergl. S. 23) hat gefunden, dass sich Bleisulfid sowohl wie Bleisulfat durch Jodwasserstoffsäure leicht in lösliches Bleijodid umwandeln lassen, welches dann durch Salpetersäure in Nitrat übergeführt wird. Die Probe des gepulverten Bleiglanzes wird in einer Porcellanschale mit Wasser befeuchtet und mit einigen Cubikcentimetern käuflicher Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7 übergossen. Nachdem die Lösung durch Erwärmen der bedeckten Schale auf dem Wasserbade erfolgt ist, wird zur Trockne verdampft. Nach dem Erkalten versetzt man mit fünf- bis zehnfach verdünnter Salpetersäure, bedeckt die Schale und erwärmt, bis das Bleijodid unter Abscheidung von Jod zerlegt ist. Hierauf wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet, filtrirt und ausgewaschen. Im Filtrat scheidet man das Blei mit verdünnter Schwefelsäure wie gewöhnlich ab. Eine nochmalige Digestion mit Jodwasserstoffsäure wird in den seltensten Fällen

[1]) Chem.-Ztg. 18, 1899 (1894). — [2]) Ibid. 16, 181 (1892). — [3]) Ibid. 16, 43 (1892).

(bei ganz genauer Analyse) nöthig sein. W. Hampe[1]) hat indess gefunden, dass selbst nach zweimaliger Aufschliessung 0,5 bis 0,7 Proc. Blei zu wenig gefunden werden. Die Gegenwart der Schwefelverbindungen von Kupfer, Zink und Antimon in Erzgemengen beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung nicht.

Jodwasserstoffsäure vermittelt ebenso leicht die Umwandlung des Bleisulfats in Jodid, bezw. Nitrat, wobei die Reduction nach der Gleichung $PbSO_4 + 10 HJ = PbJ_2 + 4 H_2O + H_2S + 4 J_2$ erfolgt. Man übergiesst die Substanz in einem kleinen Becherglase mit etwas Wasser, fügt Jodwasserstoffsäure hinzu und erwärmt mässig. Nach wenigen Minuten ist alles gelöst. Durch Einwirkung des frei werdenden Jods auf den Schwefelwasserstoff scheidet sich hierbei an den Wänden des Gefässes Schwefel aus. Nach dem Erkalten führt man die Lösung in eine Schale über und verfährt wie bei der Analyse des Bleiglanzes. Sollte nach dem Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure Jod im Rückstande verbleiben, so übergiesst man nach dem völligen Vertreiben der Salpetersäure mit einigen Cubikcentimetern Alkohol, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salpetersäure, verdünnt und filtrirt ab.

Will man die Ausscheidung von Jod während der Lösung, namentlich aber die erwähnte Ausscheidung von Schwefel vermeiden, so bewirkt man das Anfeuchten der Probe (Bleiglanz oder Bleisulfat) mit Wasser, in welchem man eine geringe Menge rothen Phosphors aufgeschlämmt hat, welcher das Jod in Jodwasserstoff zurückverwandelt. Der Phosphor wird bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt, welche die Bestimmung nicht weiter beeinflusst.

Eine Methode zur Bleiglanzanalyse unter Anwendung von Brom ist von Jannasch und Aschoff angegeben worden[2]). Man zersetzt eine Probe von ca. 0,5 g in einem grossen Porcellantiegel mit mässig starker Salpetersäure, oxydirt den ausgeschiedenen Schwefel mit Brom, dampft zur Trockne und löst den Rückstand in einem Ueberschusse von Natronlauge. Nachdem man die mit heissem Wasser stark verdünnte Lösung von der Gangart abfiltrirt hat, fällt man aus dem Filtrate in einer Porcellanschale durch Brom das Blei als wasserhaltiges Bleisuperoxyd aus. Das Brom wird durch Erwärmen verjagt, der Niederschlag mit verdünnter Chlornatriumlösung ausgewaschen, durch Erwärmen mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und das Blei mittelst Schwefelsäure wie gewöhnlich gefällt und bestimmt.

Jannasch und Bickes[3]) haben ein anderes Verfahren zur Analyse des Bleiglanzes auf die Ausfällung des Bleisuperoxyds durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd gegründet. Die fein gepulverte

---

[1]) Chem.-Ztg. 18, 1899 (1894). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 111 (1892). — [3]) A. a. O.

Probe (0,5 g) wird mit rauchender Salpetersäure zersetzt, der ausgeschiedene Schwefel mit Brom oxydirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zersetzung von entstandenem Bleibromat mit concentrirter Salzsäure behandelt. Das Bleisulfat wird mit Ammoniumacetat, hergestellt durch Vermischen von 10 ccm concentrirtem Ammoniak mit 10 ccm Essigsäure, und Wasser in Lösung gebracht. Die abfiltrirte Gangart wird mit heisser, verdünnter, saurer Ammoniumacetatlösung ausgewaschen. Zu dem erkalteten Filtrat fügt man 60 ccm einer Mischung gleicher Volumen von concentrirtem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd [1]), dann noch 60 ccm Wasserstoffsuperoxyd und noch weitere Mengen bis zur vollständigen Fällung hinzu. Der röthlichgelbe Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Blei als Sulfat bestimmt, wie vorhin.

Die Zersetzung des Bleiglanzes durch Säuren vollzieht sich leicht bei Gegenwart von metallischem Zink, wobei, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, das Blei als solches abgeschieden wird. Das Mineral wird unter diesen Umständen selbst von Oxalsäure, Essigsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, besonders leicht und vollständig aber durch Chlorwasserstoffsäure. Storer hat diese Reaction in folgender Weise zur Analyse der amerikanischen Bleiglanze, welche ausser Blei kein anderes schweres Metall enthalten, in Anwendung gebracht. 2 bis 3 g des fein gepulverten Minerals werden, nach Hinzufügen eines glatten Stückes reinen Zinks, mit 100 bis 150 ccm auf 40 bis 50^0 vorgewärmter, verdünnter Salzsäure (1 : 4) übergossen und bei bedecktem Glase an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Rührt man von Zeit zu Zeit um, so ist die Zersetzung meist nach 15 bis 20 Minuten beendet, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit klar geworden ist und kein Schwefelwasserstoff mehr sich entwickelt. Alsdann giesst man die Flüssigkeit auf ein Filter von glattem Papier, in welches man ein Stück Zink gelegt hat. Das metallische Blei und Zink im Zersetzungsgefässe wird möglichst schnell mit heissem Wasser gewaschen so lange, bis das vom Filter ablaufende Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Hierauf führt man das metallische Blei in einen tarirten Porcellantiegel über, wobei man das übrig gebliebene Stück Zink durch Reiben mit einem, mit Kautschuk überzogenen Glasstabe oder mit dem Finger vorsichtig reinigt. Die auf das Filter übergegangenen Theile des Bleies werden in eine Schale gespritzt und aus dieser in den Tiegel zur Hauptmenge des reducirten Metalles gebracht. Schliesslich trocknet man das Blei bei mässiger Wärme in einem Strome von Leuchtgas, lässt erkalten

---

[1]) Das Wasserstoffsuperoxyd muss vor der Anwendung auf seine Reïnheit, wenigstens von Kieselsäure, Baryumsalzen, Verbindungen schwerer Metalloxyde geprüft werden, welche die Bleibestimmung illusorisch machen könnten (siehe unter Wasserstoffsuperoxyd).

und wägt. Wird das Verfahren in der beschriebenen Weise eingehalten, so ist nicht zu befürchten, dass das Blei sich oxydirt.

Der Schwefelgehalt des Bleiglanzes kann eventuell gleichzeitig bestimmt werden, indem man den entwickelten Schwefelwasserstoff in der gewöhnlichen Weise auffängt.

Enthält das Erz Kieselsäure oder andere unlösliche Gangart, so kann man das gewogene Blei in verdünnter Salpetersäure auflösen und das Unlösliche zurückwägen.

Das Verfahren ist natürlich direct nicht auf Bleiglanze anwendbar, welche Silber, Antimon, Kupfer oder andere durch Zink abscheidbare Metalle enthalten. In diesem Falle müssten die Mengen der fremden Metalle in dem Gesammtniederschlage, nach Wägung desselben, einzeln ermittelt und in Abzug gebracht werden.

Die beschriebene Methode ist aber nicht allein auf Bleiglanz, sondern auch auf viele andere Bleiverbindungen anwendbar. So gelingt es beispielsweise, das Sulfat, Chromat, Nitrat, Carbonat, ferner Bleioxyde, und ganz besonders Chlorblei, mittelst Zink und Salzsäure leicht und vollständig zu zersetzen. Bleinitrat würde man indess besser vorher durch eine Lösung von Chlornatrium zersetzen, ehe man Zink und Salzsäure hinzufügt.

F. Mohr zersetzt den Bleiglanz in einer Porcellanschale mit Salzsäure und kocht, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Zu dem ausgeschiedenen Chlorblei fügt er ein Stück Zink und erwärmt schwach, bis die Flüssigkeit klar und farblos geworden ist und die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat. Das abgeschiedene Blei wird mit reinem Wasser in der Schale gewaschen und danach in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Das Filtrat wird mit einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt, bis das Bleisulfat sich abgesetzt hat. Man filtrirt, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit Alkohol und bestimmt das Blei in bekannter Weise. In dieser Form ist die Methode anwendbar bei Gegenwart von Gangart und fremden Metallen.

Werthbestimmung des Bleisuperoxyds.

Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch Trocknen einer Probe bei 110^0 bestimmt. Zur Bestimmung des Peroxydgehaltes zersetzt Fleck die Substanz mit Salzsäure und leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung. Aus der durch Titriren mit Natriumthiosulfat gefundenen Menge freien Jods wird die entsprechende Menge Superoxyd berechnet.

Derselbe Verfasser giebt noch ein anderes Verfahren an, wonach man ca. 0,5 g der Substanz in eine bestimmte Menge einer titrirten Lösung von Ammoniumferrosulfat bringt, mit nicht mehr Salzsäure versetzt, als zur Zersetzung des Bleisuperoxyds erforderlich ist, erhitzt

und, nach dem Verdünnen mit kaltem (ausgekochtem) Wasser, mit Kaliumpermanganat den Rest des Eisensalzes titrirt.

Analyse von Mennige.

Th. Blunt[1]) benutzt zur Bestimmung von Eisen, Kupfer, metallischem Blei und Silber in der Mennige die folgenden Methoden:

Eisen. Ca. 5 g Mennige werden in ca. 10 ccm reiner Salzsäure in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren (um das Zusammenballen zu verhindern) eingetragen, wobei sich die Oxyde unter reichlicher Chlorentwickelung in Bleichlorid verwandeln. Man verdampft auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne, rührt den Rückstand mit wenig Wasser an und lässt erkalten. Die klare Flüssigkeit wird so viel als möglich vom ausgeschiedenen Bleichlorid abgegossen, letzteres mit wenig kaltem Wasser gewaschen und die vereinigten abgegossenen Flüssigkeiten, gleichgültig, ob sie klar sind oder nicht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wird der grösste Theil des noch in Lösung vorhandenen Bleies gefällt, und das Bleisulfat wird durch Decantation mit Wasser mehrere Male gewaschen. Die nun erhaltene Flüssigkeit ist fast frei von Blei und enthält Kupfer und Eisen. Man fügt Ammoniak in grossem Ueberschuss hinzu, filtrirt und wäscht den sämmtliches Eisen neben Blei enthaltenden, gelblich weissen Niederschlag auf dem Filter aus. Das Filter wird durchstochen, der Niederschlag in ein Glas abgespritzt und das Filter mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Nachdem man das Eisenoxyd durch Erwärmen in Lösung gebracht hat, reducirt man es durch Zink, filtrirt das aus dem Bleisulfat reducirte Blei ab und titrirt mit einer Kaliumpermanganatlösung, von welcher 1 ccm 0,001 g Eisen entspricht.

Der Kupfergehalt wird in der vom Eisenoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Lösung bestimmt. Will man das Kupfer nicht auf elektrolytischem Wege bestimmen, was jedenfalls vorzuziehen ist, so kann man nach Blunt folgendes colorimetrisches Verfahren anwenden.

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Essigsäure neutralisirt und in zwei gleiche Hälften getheilt. Zu einer derselben setzt man ca. 0,2 ccm Ferrocyankaliumlösung und filtrirt die mehr oder weniger roth gefärbte Flüssigkeit sofort[2]) durch dichtes Filtrirpapier, eventuell zu wiederholten Malen, bis die Lösung entfärbt oder nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Dann bringt man dieselbe in das Glas zurück, in welchem die Fällung stattgefunden hat, und fügt zu jeder der beiden Hälften ca. 1 ccm Essigsäure und zu der noch kupferhaltigen Lösung ausserdem noch etwa 0,2 ccm Ferrocyankaliumlösung. Hierauf lässt man zu der ersten, von Kupfer befreiten Hälfte aus einer Bürette so

[1]) Crookes, Select Methods, 3. Aufl., 1894, S. 337. — [2]) Wird die Filtration verzögert, so nimmt die Flüssigkeit, wohl in Folge von Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz, eine gelbe Farbe an, welche den Vergleich stört.

lange von einer Kupferlösung von bekanntem Gehalte zutropfen, bis die Farbentöne in beiden Flüssigkeitsmengen dieselben sind, indem man nach jedem neuen Zusatz der Kupferlösung etwa eine Minute vergehen lässt, um den Farbenton zur vollen Entwickelung kommen zu lassen. Die Kupferlösung stellt man dar durch Auflösen von 3,93 g krystallisirtem Kupfersulfat zu einem Liter, von welchem somit 1 ccm 0,001 g Kupfer entspricht. Bei der Berechnung ist zu beachten, dass die Bestimmung nur in der Hälfte der angewandten Menge der Mennige gemacht wurde.

Es ist von der grössten Wichtigkeit, die zum Vergleiche dienenden Flüssigkeiten nach dem oben erwähnten Verfahren herzustellen, da es durch genaue Versuche festgestellt ist, dass der Farbenton durch die Menge der vorhandenen Ammoniumsalze beeinflusst wird.

Eine der gewöhnlichsten Verunreinigungen der Mennige besteht in kleinen Körnern von metallischem Blei, welche in der ganzen Masse sich vertheilt finden und durch Auflösen der Oxyde in Eisessig isolirt werden können. 1 bis 2 g der fein gepulverten Mennige werden unter Umrühren in ca. 40 g Eisessig in kleinen Portionen eingetragen und unter Erwärmen auf ungefähr 40° gelöst, wobei das metallische Blei nebst anderen zufälligen oder absichtlich zugesetzten Verunreinigungen zurückbleibt. Man giesst die Lösung ab, wäscht den Rückstand zuerst mit Eisessig, darauf mit Wasser, trocknet und wägt. Es hat sich ergeben, dass der Metallglanz kleiner Bleipartikel durch die sonst stark oxydirende essigsaure Lösung der Mennige nicht wesentlich verändert wird. Sind in dem gewogenen Rückstand neben metallischem Blei andere Verunreinigungen erkennbar, so löst man das Blei in verdünnter Salpetersäure auf, wäscht aus und bestimmt das Gewicht des unlöslichen Rückstandes, welches von dem Gesammtgewicht abzuziehen ist.

Die Silberbestimmung in der Mennige wird am besten auf trockenem Wege durch Cupellation vorgenommen. Auf nassem Wege führt eine colorimetrische Bestimmung zum Ziel, welche Blunt in folgender Weise beschreibt. 10 g Mennige werden mit einem Gemisch von 10 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) und 40 ccm Wasser übergossen. Diese Mischung muss absolut frei von Chlor sein. Nach Ablauf von zwei Stunden, während welcher Zeit man häufig umrührt, wird auf ca. 120 ccm verdünnt, filtrirt und der Rückstand einmal mit wenig destillirtem Wasser gewaschen. Das Filtrat, welches 130 bis 140 ccm betragen soll, wird in zwei gleiche Theile getheilt und in zwei Gläser von gleicher Form gefüllt. Das eine derselben stellt man bedeckt ausserhalb des Bereiches von Salzsäuredämpfen, während man zum Inhalt des anderen einen Tropfen starker Salzsäure fügt. Der hierdurch entstehende Niederschlag von Chlorblei löst sich beim Umrühren wieder auf und es bleibt nur eine vom Chlorsilber herrührende weisse Trübung. Man lässt kurze Zeit stehen,

filtrirt und wäscht einmal mit einigen Tropfen destillirtem Wasser aus. Darauf bringt man Filtrat und Waschwasser in das ursprüngliche Gefäss zurück, stellt das andere Gefäss daneben und beide Gefässe vor einen schwarzen Hintergrund. Man setzt nun zu der noch silberhaltigen Flüssigkeit einen Tropfen concentrirte Salzsäure, rührt um und lässt aus einer Bürette zu der von Silber befreiten Hälfte unter Umrühren eine verdünnte Lösung von Silbernitrat (1,575 g $AgNO_3$ in 1 Liter, entsprechend 0,001 g Ag in 1 ccm) zufliessen, so lange bis die Stärke der Trübung in beiden Flüssigkeiten dieselbe ist. Nach jedem neuen Zusatz von Silberlösung wartet man etwa eine halbe Minute, während welcher Zeit man beide Lösungen lebhaft umrührt.

Die vorstehend erwähnte Art der Bereitung der Flüssigkeit, die zum Vergleich dient, ist durch ähnliche Umstände begründet, wie bei der vergleichsweisen Bestimmung des Kupfers (S. 31). Hier sind es die gelösten Bleisalze, welche hindernd auf die Bildung der vom Silberchlorid erzeugten Trübung einwirken. Für letztere Erscheinung liegt eine genügende Erklärung noch nicht vor; da dieselbe auch eintritt, wenn die Bleilösung durch vorherige Fällung mit Silberchlorid gesättigt ist, so kann die Ursache der Erscheinung nicht in der lösenden Wirkung der Bleilösung auf das Silberchlorid liegen.

Analyse von Weichblei, Hartblei und Werkblei.

Die im Handel vorkommenden Bleisorten unterscheiden sich vom analytischen Gesichtspunkte aus durch die Natur und die Menge der Fremdmetalle, welche sie neben Blei enthalten. Während bei Weichblei die Summe der fremden Metalle nur einige Hundertstel eines Procentes beträgt, enthält Hartblei allein an Antimon mehrere Procente und in der neuesten Zeit steigert man diesen Gehalt bis auf 28 Proc. Im Werkblei schwankt der Gehalt an Blei zwischen 96 und 99 Proc. Von den Beimischungen tritt aber namentlich das Antimon in geringerer Menge auf, so dass diese Bleisorte dem Weichblei näher steht als dem Hartblei.

Der Natur der Verunreinigungen nach kommen im Weichblei 6 bis 9 Metalle in betracht: Silber, Kupfer, Wismuth, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel (Kobalt), Zinn und Antimon, selten Arsen und Mangan. Dieselben Metalle kommen auch im Werk- und Hartblei vor, nur in grösseren Mengen. Was die Analyse anlangt, so ist beim Weichblei die Bestimmung sämmtlicher Beimengungen von Wichtigkeit, da geringe Mengen derselben oft die Verwendung zu gewissen Zwecken, z. B. zur Herstellung von Bleifarben, unmöglich machen. Bei der Analyse des Hartbleies handelt es sich meist nur um Bestimmung des Antimon- und Kupfergehaltes. Das Werkblei wird häufig nur auf seinen Gehalt an Silber, Kupfer und Antimon untersucht. Je nachdem es sich nun bei der Analyse um die Bestimmung aller oder nur einzelner

Bestandtheile handelt, lassen sich die von R. Fresenius [1]) und Hampe [2]) angegebenen, äusserst genauen, aber auch sehr zeitraubenden Methoden modificiren, und in dieser Richtung hat namentlich die in den letzten Jahren immer mehr ausgebildete elektrolytische Methode die besten Dienste geleistet. Unter vielseitiger Benutzung der letzteren haben Nissenson (Director des Laboratoriums der A.-G. Stolberg und Westfalen in Stolberg) und Neumann [3]) die im Folgenden angegebenen praktischen Verfahren ausgearbeitet, welche zu ebenso genauen als schnell zu erreichenden Resultaten führen.

Weichblei.

Das Blei wird mit einer blanken Beisszange in kleine Stücke zerschnitten und 200 g hiervon in einem 2-Literkolben mit 1275 ccm Wasser und darauf mit 325 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) übergossen, worauf man im Sandbade erwärmt, bis alles gelöst ist. Ein Auskrystallisiren von Bleinitrat tritt bei dieser Verdünnung nicht ein. Da bei dem heutigen Raffinirverfahren der Procentgehalt des Weichbleies an Antimon die dritte Decimale nicht übersteigt, so ist es nicht nöthig, die Lösung 12 bis 24 Stunden stehen zu lassen, um das Bleiantimoniat absetzen zu lassen. Da ferner der etwaige Silbergehalt in einer besonderen Probe auf trockenem Wege bestimmt wird, so ist auch der Zusatz einer geringen Menge von Salzsäure überflüssig, und die Operation wird somit um zwei bis drei Tage, welche zum Absetzen dieser Niederschläge sonst erforderlich waren, verkürzt.

Man kühlt die Flüssigkeit in Wasser ab, setzt unter Umschwenken 62 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, füllt nach dem Abkühlen zu 2 Liter auf und schüttelt kräftig um. Nach dem Absetzen des Bleisulfats filtrirt man 1750 ccm der Flüssigkeit ab, welche man in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser ausgezogen, auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, man erhält so einen Rückstand (*A*) und ein Filtrat (*B*).

Der Rückstand (*A*) (Bleisulfat mit etwas Antimon) wird in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen gespült und mit Natronlauge und 25 ccm kalt gesättigter Natriumsulfidlösung behandelt; man filtrirt die antimonhaltige Flüssigkeit ab, welche später mit der Hauptmenge des Antimons vereinigt wird.

Das Filtrat (*B*) wird, wenn es nicht sauer ist, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Durch Filtration erhält man einen Niederschlag (*C*) und ein Filtrat (*D*).

Dem Sulfidniederschlag (*C*) entzieht man durch Behandlung mit

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **8**, 157 (1869). — [2]) Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen **18**, 195 (1870); Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 215 (1872). — [3]) Chemiker-Ztg. **19**, 1141 (1895) und Privatmittheilung des Ersteren.

25 ccm Natriumsulfidlösung die Sulfide von Antimon, Arsen und Zinn [wobei ein Rückstand (*E*) bleibt], und vereinigt diese Lösung mit der oben erhaltenen Antimonlösung. Wenn Arsen, wie meistens, nicht vorhanden ist, so füllt man zu ca. 200 ccm auf und elektrolysirt die heisse Lösung in einer Platinschale mit einem Strome von 1 bis 2 Amp. und 2 Volt Spannung, $ND_{100} = 1{,}2$ Amp. Nach einer halben Stunde ist das Antimon niedergeschlagen [1]).

Die das Schwefelzinn enthaltende Lösung wird zur Ueberführung des Schwefelnatriums in Schwefelammonium mit 25 g festem Ammoniumsulfat gekocht, auf 200 ccm gebracht [2]) und mit einem Strom von 1 bis 2 Amp. ($ND_{100} = 1{,}2$ Amp.) und 2 Volt Spannung elektrolysirt (Classen). In höchstens 20 Minuten ist alles Zinn abgeschieden.

Will man das Zinn nicht mittelst Elektrolyse bestimmen, so kann man das Zinnsulfid durch verdünnte Schwefelsäure abscheiden, abfiltriren, in der Muffel gelinde rösten, mit Salpetersäure befeuchtet erhitzen und als Zinnoxyd bestimmen.

Ist dagegen Arsen vorhanden, so fällt man die drei Sulfide aus der vereinigten Sulfosalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, zieht aus dem Niederschlage mit kalter Ammoniumcarbonatlösung das Arsensulfid aus und bestimmt es als solches oder als Ammonium-Magnesiumarsenat.

Die zurückbleibenden Sulfide von Antimon und Zinn können nach dem Auflösen in 25 ccm Schwefelnatriumlöung und dem Hinzufügen der nöthigen Menge Natronhydrat, wie vorher angegeben, mittelst Elektrolyse getrennt werden (Classen).

Der Rückstand (*E*) von der Natriumsulfidbehandlung, welcher die Metalle der Kupfergruppe enthält, wird mit Königswasser gekocht, etwa ausgeschiedenes Chlorsilber abfiltrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelsäure zur Trockne verdampft (um den Rest von Blei abzuscheiden) und der Rückstand mit Wasser ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat, welches Wismuth, Kupfer und Cadmium enthält, wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss versetzt. Der Wismuthcarbonatniederschlag wird auf dem Filter in Salpetersäure gelöst, die Lösung im tarirten Porcellantiegel verdampft und das Wismuth als Oxyd gewogen. Zur Trennung des Cadmiums vom Kupfer löst man in dem ammoniakalischen Filtrat 1 g Cyankalium auf und fällt das Cadmium mit einigen Tropfen Schwefelnatriumlösung als Sulfid, löst dieses auf dem Filter in Salpetersäure, verdampft im tarirten Porcellantiegel, glüht und wägt das Cadmiumoxyd. Will man das Cadmium auf elektrolytischem Wege bestimmen, so raucht man die salpetersaure Löung mit Schwefelsäure ab, löst in Wasser, neu-

---

[1]) Diese Angaben entziehen sich insofern meiner Beurtheilung, als ich ursprünglich für die Trennung des Antimons vom Zinn folgende Bedingungen festgestellt habe: Gesammtflüssigkeitsvolumen 150 ccm; Temperatur 60 bis 70°; $ND_{100} = 1{,}5$ bis 1,6; Spannung 0,8 bis 0,9 Volt. Vergl. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 233. — [2]) Vergl. Classen, loc. cit. S. 199.

tralisirt mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumsulfat und fällt mit einem Strome von 0,5 Amp. bei 2,5 bis 3 Volt Spannung. Die Abscheidung dauert etwa eine Viertelstunde.

Das cyankaliumhaltige Filtrat, welches nur noch Kupfer enthält, wird auf Zusatz von Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt; der in Wasser gelöste Rückstand wird in einer Platinschale auf ca. 200 ccm verdünnt und das Kupfer in schwefelsaurer Lösung durch einen Strom von 1 bis 1,5 Amp. bei 2,5 bis 3 Volt Spannung in ein bis zwei Stunden niedergeschlagen. In anbetracht der geringen Menge Kupfer schlägt man dasselbe besser auf der kleinen, leichteren Elektrode nieder, um den Wägefehler zu verringern. Anstatt die saure Kupferlösung zu elektrolysiren, kann man dieselbe auch auf Zusatz von 0,5 g festem Natriumthiosulfat kochen und das abgeschiedene Schwefelkupfer durch Glühen in der Muffel in Kupferoxyd überführen.

Das von der Fällung mit Schwefelwasserstoff herrührende Filtrat (*D*), welches noch die Metalle der Eisengruppe enthält, wird gekocht, mit Bromwasser oxydirt und mit Natronlauge gefällt. Um die Hydroxyde von Eisen, Kobalt und Nickel gänzlich von Zink zu befreien, löst man dieselben und fällt sie von neuem. Darauf löst man sie in verdünnter Schwefelsäure und scheidet das Eisenhydroxyd durch doppelte Fällung mit Ammoniak ab. Da das Eisenoxyd wegen beigemengter, aus der Natronlauge stammender Thonerde nicht direct durch Glühen bestimmt werden kann, wird es mit ganz verdünnter Kaliumpermanganatlösung titrirt. Ist dagegen kein Kobalt und Nickel vorhanden, so kann das Eisen in der bromirten Lösung direct mit Ammoniak gefällt und durch Glühen bestimmt werden. In dem Filtrate vom Eisenniederschlag wird in der Regel nur die Summe von Kobalt und Nickel bestimmt. Zu dem Ende versetzt man die Lösung mit Ammoniak und 25 g Ammoniumsulfat und elektrolysirt mit einem Strome von 1,5 Amp. ($ND_{100} = 1,2$) bei 2,5 bis 3 Volt Spannung. Die Abscheidung erfordert ca. $^1/_2$ Stunde.

Das Zink befindet sich als Natriumzinkat in dem alkalischen Filtrat von der Eisen-Kobalt-Nickelfällung. Man versetzt das Filtrat mit einem geringen Ueberschuss von Salz- oder Schwefelsäure, darauf mit 25 ccm Ammoniak und füllt in einem Becher- oder Batterieglase zu $^1/_2$ Liter auf. Zur Bestimmung des Zinkes bedienen sich die Verfasser der Schaffner'schen Titrirmethode mittelst Natriumsulfidlösung (4 g in 1 Liter). Man löst 0,001 g Zink in einigen Tropfen Salz- oder Schwefelsäure, versetzt mit 25 ccm Ammoniak und füllt zu $^1/_2$ Liter auf. Zu jeder dieser beiden Zinklösungen setzt man 0,5 ccm Natriumsulfidlösung, rührt kräftig um und bringt von jeder Flüssigkeit einen Tropfen auf empfindliches Polkapapier. Bleibt dasselbe unverändert, so fährt man mit dem Zusatz der Sulfidlösung in Mengen von je 0,1 ccm fort, bis eine der beiden Proben eine schwache Braunfärbung zeigt. Darauf setzt man zu der anderen Lösung so lange von der Sulfidlösung, bis dieselbe die gleiche Farbenreaction zeigt wie

die erstere, von welcher man jedoch bei jedem neuen Vergleiche eine neue Probe auf das Bleipapier bringt.

Der Silbergehalt wird in der Praxis ausschliesslich durch Cupelliren in einer besonderen Probe bestimmt. Diese Methode giebt die genauesten Resultate.

Der Bleigehalt ergiebt sich aus der Differenz.

Bei Berechnung der einzelnen Werthe auf Procente ist das Volumen des Bleisulfats zu berücksichtigen; da dasselbe 46 ccm beträgt, so ergiebt sich aus der Proportion 1954 : 200 = 1750 : 179,12, dass die gefundenen Werthe auf 179,12 g (anstatt auf 200 g) Blei zu beziehen sind.

Hartblei (Antimonblei).

Zur Bestimmung des Antimons empfehlen Nissenson und Neumann folgende Methode als ebenso genau wie einfach. 2,5 g der zerkleinerten Legirung werden in einem 250 ccm-Kolben mit 10 g Weinsäure, 15 ccm Wasser und 4 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 zusammengebracht und unter Erwärmen gelöst. Zur klaren Lösung setzt man 4 ccm concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf. Man filtrirt 50 ccm ab, macht mit Natronlauge stark alkalisch, versetzt mit 50 ccm kalt gesättigter Lösung von Natriumsulfid, kocht auf, filtrirt sofort ab, wäscht den Niederschlag aus und elektrolysirt heiss mit einem Strome von 1,5 bis 2 Amp. ND_{100} = 1,2 bis 1,5. Die Abscheidung ist nach höchstens einer Stunde beendet. Ueber die Einzelheiten derselben siehe Classen[1]). Der grosse Ueberschuss an Weinsäure verhindert, wie Nissenson und Neumann sich überzeugten, dass ein Theil des Antimons beim Bleisulfat zurückbleibt.

Zur Bestimmung des Kupfers wird der bei der Schwefelnatriumbehandlung sich ergebende Rückstand in Salpetersäure gelöst und die filtrirte Lösung elektrolysirt. Man kann auch die salpetersaure Lösung mit Ammoniak übersättigen und den Kupfergehalt im Filtrat colorimetrisch bestimmen.

Werkblei.

Diese Bleisorte steht, wie eingangs erwähnt, dem Weichblei näher als dem Hartblei. Da aber die Menge der fremden Metalle sehr schwankt (von 1 bis 4 Proc), so muss sich die anzuwendende Menge der Probe danach richten. Man bringt 10 bis 50 g des zerkleinerten Bleies in einen Messkolben und gebraucht zur Lösung von je 10 g Metall 60 ccm Wasser und 16 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4), unter Zusatz von 5 bis 10 g Weinsäure, welch letztere Menge aber genügt, um alles Antimon, selbst von 50 g Probe, in Lösung zu halten. Zu dieser Lösung setzt man auf je 10 g der eingewogenen Probe 3 ccm

[1]) Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 190 ff.

concentrirte Schwefelsäure, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf. Nach dem Umschütteln und Absetzen trennt man durch Filtration möglichst viel von der Flüssigkeit, concentrirt dieselbe durch Abdampfen und versetzt mit Aetznatron und Schwefelnatrium (wie beim Hartblei). Die in Lösung gegangenen Metalle, Antimon, Arsen und Zinn, werden, wie bei Weichblei angegeben, getrennt und bestimmt. Die zurückbleibenden Schwefelverbindungen von Wismuth, Cadmium, Kupfer, Silber, Eisen, Kobalt, Nickel und Zink werden in Königswasser gelöst und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, das Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die abfiltrirten Sulfide von Wismuth, Cadmium und Kupfer einerseits, sowie die im Filtrate enthaltenen Metalle, Eisen, Nickel, Kobalt und Zink, andererseits werden, wie bei Weichblei angegeben, getrennt. Silber wird in einer besonderen Probe durch Cupelliren bestimmt. Es ist zu beachten, dass, ähnlich wie bei Weichblei, das Volumen des Bleisulfatniederschlages, und zwar 2,15 ccm für je 10 g des angewendeten Bleies, in Rechnung zu ziehen ist.

Sollen im Werkblei nur Silber, Kupfer und Antimon bestimmt werden, so verfährt man zur elektrolytischen Abscheidung des Antimons wie vorhin; den bei der Behandlung mit Natriumsulfid bleibenden Rückstand löst man in Königswasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theil des Filtrates das Kupfer colorimetrisch, nachdem man die Lösung eventuell so weit verdünnt hat, dass der Gehalt an Kupfer 1 Proc. nicht übersteigt. Silber wird wie immer in einer besonderen Probe auf trockenem Wege bestimmt.

Bleiglanz.

Bei der Analyse des Bleiglanzes kommen für die Praxis meist nur die werthbestimmenden Metalle Blei und Silber, sowie als schädliche Bestandtheile Arsen und Zink, deren Anwesenheit die Ausbringung der beiden ersteren beeinträchtigt, in betracht. Sind Antimon und Kupfer nicht zugegen, so werden Silber und auch Blei auf trockenem Wege bestimmt. Bei Anwesenheit der ersteren beiden Metalle ist es zweckmässiger, das Blei auf nassem Wege zu bestimmen, und zwar geschieht die Bestimmung der vier Metalle in getrennten Proben neben einander. Zur Bleibestimmung löst man 0,5 g des Minerals in 30 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4), kocht, verdünnt, filtrirt in eine tarirte, mattirte Platinschale und elektrolysirt heiss mit 1 bis 1,5 Amp. bei 2,5 Volt Spannung, $ND_{100} = 1$ Amp. Die Abscheidung des Bleies als Superoxyd auf der Platinschale, welche hier als Anode dient, dauert ca. eine Stunde. Nach dem Trocknen bei 180° wird das wasserfreie Bleisuperoxyd gewogen. Für die Einzelheiten der Bestimmung verweise ich auf Classen[1]).

---

[1]) Loc. cit. S. 178 ff.

Zur Arsenbestimmung dampft man die Lösung von 1 g Mineral in 10 ccm Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ab, lässt erkalten, verdünnt und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit 5 g Weinsäure, 30 ccm Ammoniak und 15 ccm Magnesiamischung und lässt den Niederschlag von Ammonium-Magnesiumarsenat absetzen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird derselbe auf dem Filter in Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem tarirten Porcellantiegel verdampft und der Rückstand geglüht und gewogen. Da Phosphorsäure im Bleiglanz nicht vorkommt, so giebt das Verfahren schnell brauchbare Resultate.

Zur volumetrischen Zinkbestimmung zersetzt man 2 g Substanz in einem Halbliterkolben mit 25 ccm concentrirter Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, versetzt mit 5 ccm Salpetersäure und bald darauf mit 8 ccm verdünnter Schwefelsäure und dampft bis auf die Hälfte des Volumens ein. Man verdünnt, versetzt mit 50 ccm Ammoniak, kocht auf und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke. In 250 ccm des Filtrats wird das Zink mit Schwefelnatriumlösung unter Anwendung von Polkapapier titrirt (siehe Zink).

Blei- und Kupferstein.

Diese Hüttenproducte bestehen zum grössten Theil aus Schwefelverbindungen des Eisens, Bleies, Kupfers und Silbers. Nissenson und Neumann geben folgendes, auf der elektrolytischen Abscheidung des Bleies beruhendes Verfahren an. Man löst 1 g Substanz in 30 ccm Salpetersäure, kocht auf, verdünnt mit Wasser, filtrirt und scheidet das Blei als Superoxyd auf der Platinschale ab (s. Bleiglanz). Hierbei scheidet sich ein Theil des Kupfers auf der als Kathode dienenden Platinscheibe ab. Eine vollständige Trennung des Kupfers von Blei durch Elektrolyse ist hier nicht möglich, weil gleichzeitig mit dem Kupfer Silber, Antimon und Arsen ausgeschieden würden. Man löst deshalb das ausgeschiedene Kupfer in der vom Bleisuperoxyd abgegossenen Lösung wieder auf, verdampft mit Schwefelsäure zur Trockne, löst in Wasser, fällt das Kupfer in der Siedehitze mit Natriumthiosulfat, siehe bei Kupfer (S. 70), und verwandelt das ausgewaschene Kupfersulfür durch Glühen bis zum constanten Gewicht in Oxyd. Letzteres kann man zur Controle in Salpetersäure lösen und elektrolysiren.

Quecksilber.

Qualitativer Nachweis.

Ist Quecksilber in der Form von Oxydulsalz in einer Lösung vorhanden, so fällt es auf Zusatz von Salzsäure als weisses, in kalter Salz- und Salpetersäure unlösliches Quecksilberchlorür aus. Von Blei und Silber, welche aus ihren Lösungen ebenfalls durch Salzsäure gefällt werden, unterscheidet es sich dadurch, dass der Quecksilberniederschlag durch Ammoniak geschwärzt wird. Will man in einem durch Salzsäure hervorgebrachten Niederschlage die Gegenwart der drei Metalle nachweisen, so behandelt man denselben so lange mit heissem Wasser, bis alles Chlorblei gelöst ist. Behandelt man den hierbei bleibenden Rückstand mit Ammoniak, so löst sich das Chlorsilber, während das Quecksilberchlorür in eine schwarze Amidverbindung übergeführt wird, die ungelöst zurückbleibt. Blei und Silber können in den Filtraten durch Schwefelsäure bezw. Salpetersäure nachgewiesen werden.

Quecksilberoxydsalze werden am leichtesten durch Zinnchlorürlösung erkannt, welche, in geringer Menge zugefügt, eine weisse Abscheidung von Quecksilberchlorür erzeugt; ein Ueberschuss des Fällungsmittels reducirt das weisse Quecksilberchlorür zu grauem, metallischem Quecksilber. Zur Trennung des Quecksilbers, wenn es als Oxydsalz mit Blei und Silber zusammen sich in Lösung befindet, von den beiden letzteren Metallen fällt man mit Schwefelwasserstoff und kocht die durch Auswaschen von etwa vorhandenen Chlorverbindungen befreiten Schwefelmetalle mit verdünnter Salpetersäure, wobei Quecksilbersulfid ungelöst zurückbleibt, welches nach dem Lösen in Königswasser, wie oben angegeben, nachgewiesen wird.

Klein [1]) gründet einen Nachweis des Quecksilbers auf die Bildung des Oxydimercuriammoniumjodids, welches als Niederschlag oder Trübung immer entsteht, wenn ein Quecksilberoxydsalz, Jodkalium, ein fixes kaustisches Alkali und Ammoniak in Lösung zusammen kommen. Wie das Nessler'sche Reagens eine Lösung der drei erstgenannten Körper darstellt und zum Nachweise von Ammoniak bestimmt ist, so kann umgekehrt eine Mischung der drei letzteren Sub-

---

[1]) Arch. d. Pharm. [3] 27, 73 (1889).

stanzen zur Erkennung von Mercuriverbindungen dienen. In allen Fällen ist darauf zu achten, dass die Jodkaliummenge nur in geringem Ueberschuss zugefügt wird, weil sonst Lösung des charakteristischen Niederschlages eintritt. Man fügt daher zu der zu prüfenden Lösung wenig Jodkalium, etwa 5 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1,34) und etwas Chlorammonium. Ist die Quecksilberlösung sehr verdünnt, so setzt man eine grössere Menge Natronlauge hinzu. Nach Klein lässt sich auf diese Weise noch 1 Thl. Quecksilber in 42 000 Thln. Lösung entdecken, besonders wenn man die Natronlauge so zufügt, dass die Reaction als Zone erscheint. Handelt es sich um Nachweis des Quecksilbers im Blute oder Harn, so müssen die organischen Substanzen vorher durch Kaliumchlorat und Salzsäure zerstört werden.

Denigès[1]) hat dieselbe Reaction einer Prüfung unterzogen und die Bedingungen genauer festgestellt, unter welchen sie in concentrirteren und verdünnteren Lösungen, sowie beim Untersuchen beliebiger Quecksilberverbindungen am schärfsten eintritt. Enthält eine Lösung mehr als 0,5 g Quecksilber im Liter, so fügt man zu 2 ccm derselben 1 ccm Ammoniak und dann tropfenweise so viel Jodkaliumlösung (20 proc.), bis der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag eben verschwindet oder bis eben eine Färbung entsteht. Darauf setzt man sofort 1 ccm Kalilauge hinzu und schüttelt, wodurch der charakteristische Niederschlag hervorgerufen wird.

Ist die Quecksilberlösung verdünnter, als vorhin angegeben, so wendet man 10 bis 20 ccm derselben an.

Liegt eine beliebige Quecksilberverbindung vor, so kocht man, wenn sie gelöst ist, 2 ccm der Lösung, oder wenn sie fest ist, einige Centigramm mit 1 ccm Salzsäure und 0,5 ccm Salpetersäure in einem Reagensglase so lange, bis nur wenige Tropfen Flüssigkeit zurückbleiben, fügt 5 ccm Wasser hinzu, filtrirt, wenn nothwendig, versetzt mit 2 ccm Ammoniak und tropfenweise mit Jodkaliumlösung und schüttelt um. Entsteht ein gefärbter Niederschlag, so filtrirt man denselben ab. Bleibt die Lösung klar, oder entsteht ein weisser Niederschlag, so fügt man die Kalilauge direct hinzu.

In gewissen Fällen kann auf Zusatz von Jodkalium eine Färbung entstehen, z. B. bei Gegenwart von Kupfer. Tritt dieser Fall ein, so verdünnt man vor dem Zusatz der Kalilauge die Flüssigkeit so stark, dass die Färbung weniger intensiv erscheint.

Erkennung des Quecksilbers in Form von Quecksilberjodid.

Der rothe Jodidbeschlag bildet eine der empfindlichsten Reactionen auf Quecksilber, welche auf alle Verbindungen des Metalles, sowie auch

[1]) Chem.-Ztg. 20, 70 (1896).

auf die Analysen, z. B. von Gold oder Kupfer, anwendbar ist. Die allgemeinste Form der Ausführung besteht darin, dass man die wasserfreie Quecksilberverbindung mit wasserfreiem Natriumcarbonat mischt (für sich allein erhitzt, würden einige Verbindungen, wie die Jodide, Bromide und zum Theil auch Schwefelquecksilber, unzersetzt verflüchtigt werden), mit einer Schicht der letzteren Substanz überdeckt und in einem Probirrohre aus schwer schmelzbarem Glase stark erhitzt, wobei das metallische Quecksilber sich an den kälteren Theilen der Röhre in Form eines grauen Sublimats ansetzt. Nach dem Erkalten bringt man eine sehr kleine Menge Jod in die Röhre und erhitzt gelinde; das sich bildende Quecksilberjodid erscheint entweder sofort mit der charakteristischen rothen Farbe oder ist anfangs gelb gefärbt und verwandelt sich dann nach dem Erkalten in die rothe Verbindung.

Johnstone[1]) benutzt diese Reaction, um Quecksilber in Mineralien schnell und sicher zu erkennen, selbst in Gegenwart von Arsen oder Antimon. Wenn beim Erhitzen des gepulverten Minerals entweder direct oder nach dem Vermischen mit der dreifachen Menge trockenen Kalium-Natriumcarbonats ein metallischer Anflug entstanden ist, so giebt man in das Röhrchen, welches das Sublimat und die Probe enthält, zwei Tropfen concentrirte Salpetersäure und einen Tropfen concentrirte Jodkaliumlösung und erhitzt den Boden ein wenig. Das hierbei frei werdende Jod verwandelt das metallische Quecksilber in rothes Jodid, welches gegen die Dämpfe der Salpetersäure ziemlich beständig ist, während die etwa gleichzeitig gebildeten, ähnlich gefärbten Trijodide des Arsens und Antimons durch die Salpetersäuredämpfe zersetzt werden und sich in ungefärbte Verbindungen verwandeln.

Kommt es auf Nachweis von Spuren von Quecksilber an, so empfiehlt Johnstone, die Substanz mit der Carbonatmischung zu erhitzen und gleichzeitig ein an einem Draht befestigtes Stückchen Blattgold so nahe als möglich über die Mischung zu halten. Um in dem gebildeten Goldamalgam das Quecksilber nachzuweisen, betupft man das Gold mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure und setzt einen Tropfen Jodkaliumlösung hinzu, wodurch die scharlachrothe Farbe des Jodids sofort hervortritt.

Jannasch[2]) hat im Interesse des forensischen Nachweises des Quecksilbers die Jodidreaction auf ihre Empfindlichkeit geprüft und nach dem folgenden Verfahren noch einen schwachen Jodidanflug bei Anwendung von 0,0005 g Quecksilberchlorid (0,00037 g Hg) erhalten. In die in einem Erlenmeyer-Kölbchen befindliche, nicht zu saure Quecksilberlösung, welche aus dem Untersuchungsobject erhalten wurde, werden blanke, dünne Kupferschnitzel gelegt und die Amalgamirung

---

[1]) Chemical News 59, 221 (1889). — [2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 12, 143 (1896).

derselben dadurch befördert, dass man das Kölbchen ab und zu in lauwarmes Wasser stellt. Nach genügend langer Einwirkung giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht das Kupfer mit kaltem Wasser und trocknet es vorsichtig zwischen Filtrirpapier. Darauf bringt man es in ein 14 bis 16 cm langes und 18 bis 22 mm weites Probirrohr und saugt einige Secunden die Luft darüber ab, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Dieses Rohr wird jetzt, wie Fig. 1 zeigt,

Fig. 1.

über dem Gasbrenner ausgezogen. Man erhitzt alsdann vorsichtig über einer zollhohen Flamme, bis die Hauptmenge des sich bildenden Sublimats bei *b* auftritt. (Nach den Versuchen von Jannasch liefert 0,0005 g Quecksilberchlorid keinen ersichtlichen Hauch von metallischem Quecksilber.) Nach dem Erkalten sprengt man den Boden bei *a* ab und schiebt die Röhre, lose von einem Korkring gehalten, in ein Stehcylinderchen, welches ein erbsengrosses Stück Jod enthält. Nachdem sich ein deutlicher Beschlag des rothen Jodids gebildet hat, kann man die Röhre bei *a* und *c* zur eventuellen Verwendung als Beweisobject zuschmelzen.

Nachweis von Quecksilber in Flüssigkeiten, welche aus dem Organismus herrühren.

Da es bei dieser Art Untersuchungen immer auf den Nachweis eventuell die Bestimmung von äusserst geringen Mengen des Metalles ankommt, so gehen die verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden darauf aus, die Empfindlichkeitsgrenze möglichst weit hinauszurücken. Ich beschränke mich darauf, einige der neueren, allgemein benutzten Verfahren anzugeben. Die meisten derselben stimmen darin überein, dass sie das Quecksilber mit einem geeigneten Metall amalgamiren und es nach dem Verflüchtigen durch die Wärme als Metallbeschlag auf der kalten Glaswand auffangen, wo es mittelst Umwandlung in rothes Jodid sichtbar gemacht wird.

Ludwig[1]) schlägt Zinkstaub zur Amalgamirung vor, und es gelang ihm, noch 0,0001 g Quecksilber in 500 ccm Harn sicher nachzuweisen. Liegen Organe zur Untersuchung vor, so zerkleinert man dieselben und kocht sie mit dem gleichen Gewicht 20 proc. Salzsäure mehrere Stunden lang bis zur vollständigen Lösung. Nachdem die Flüssigkeit auf 60° abgekühlt ist, setzt man einige Gramm Kalium-

---

[1]) Pharmaceut. Post 25, 1099 (1892).

chlorat in Portionen von 0,5 g zu, um das in Folge des Schwefelgehaltes der Eiweisskörper gebildete Schwefelquecksilber in Lösung zu bringen, wobei sich die dunkle Flüssigkeit aufhellt. Nach dem Abkühlen wird filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit 5 g Zinkstaub versetzt und fünf Minuten lang gut durchgeschüttelt. Nach einigen Stunden, während welcher man häufig umgerührt hat, fügt man unter lebhaftem Umrühren eine zweite Portion Zinkstaub hinzu und lässt darauf die Flüssigkeit bis zum Klarwerden stehen. Man giesst die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Zinkstaub zuerst mit Wasser, dann auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge und schliesslich wieder mit Wasser, bringt ihn auf ein Filter von Glaswolle, verdrängt das Wasser durch Alkohol und trocknet ihn zuletzt im Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Erhitzen des Zinkstaubes in einer zur Capillare ausgezogenen Röhre erhält man alsdann den Quecksilberanflug, welcher in bekannter Weise in den Jodidbeschlag verwandelt wird.

Zu dieser Methode bemerkt Bondzyński[1]), dass das käufliche Zinkpulver meist Cadmium enthält, von welchem es selbst durch anhaltendes Glühen im Wasserstoffstrome nicht befreit werden kann, und dass beim Erhitzen des Zinkpulvers das Cadmium einen Metallanflug liefert, welcher einem Quecksilberbeschlag sehr ähnlich sieht, so dass zur sicheren Erkennung des Quecksilbers die Jodidreaction nicht umgangen werden darf.

Jolles[2]) hält die vorhin beschriebene Methode für die beste der bis dahin bekannten. Da aber Zink eine zu geringe Amalgamirungsfähigkeit besitzt und in ziemlich grosser Menge angewandt werden muss, so ersetzt derselbe das Zink durch gekörntes Gold und erreicht beim Nachweis eine Genauigkeitsgrenze von 0,0002 g Quecksilber in 100 ccm Harn.

Zur Darstellung des gekörnten Goldes trägt man in eine heisse Lösung von 4 bis 8 g reinem Goldchlorid so lange Magnesia ein, bis die Flüssigkeit farblos ist, erwärmt noch einige Zeit, decantirt und wäscht den Niederschlag so lange mit heissem Wasser, bis kein Chlor mehr nachzuweisen ist, erwärmt darauf mit concentrirter Salpetersäure, um Magnesiumaurat zu zersetzen und überschüssige Magnesia zu entfernen, und glüht schliesslich den gewaschenen Niederschlag von Goldtrioxyd mit dem Filter, wodurch man das Gold als grobkörniges Pulver erhält.

Um die Anwesenheit von Quecksilber im Harn nachzuweisen, fügt man zu 100 bis 300 ccm desselben 2 g des körnigen Goldes, 3 ccm concentrirte Salzsäure, erwärmt und versetzt mit 2 bis 3 ccm frisch bereiteter Zinnchlorürlösung. Wenn sich hierbei ein flockiger Niederschlag von Zinnhydroxyd bildet, so muss noch etwas Salzsäure zu-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 302 (1893). — [2]) Monatsh. f. Chem. 16, 684 (1895).

gesetzt werden. Man erwärmt unter Umrühren auf 70 bis 80°, versetzt mit noch 30 bis 50 ccm Zinnchlorürlösung, erwärmt fünf Minuten lang unter Umrühren und lässt absetzen. Die Flüssigkeit wird von dem Goldamalgam abgegossen, letzteres gewaschen und darauf mit 3 bis 4 Tropfen warmer concentrirter Salpetersäure behandelt, um das Quecksilber in Lösung zu bringen. Diese Lösung wird in ein Reagensglas abgegossen, mit einigen Tropfen Wasser verdünnt und mit dem gleichen Volumen Zinnchlorürlösung versetzt, worauf eine Menge Quecksilber von 0,0002 g sich noch durch eine Trübung zu erkennen giebt.

Anstatt dieses Nachweises auf nassem Wege kann man das Goldamalgam auch mit Wasser, Alkohol und Aether waschen und dasselbe in einem schwer schmelzbaren Glasrohre von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser erhitzen, um so den Metallbeschlag zu erhalten, welcher in bekannter Weise durch Jod in den Jodidbeschlag verwandelt werden kann. Die quantitative Bestimmung nach dieser Methode siehe S. 51.

Die oben erwähnten Mängel bei der Anwendung des Zinkpulvers zur Amalgamation haben Ludwig selbst veranlasst, das Zink durch Kupferpulver zu ersetzen. Andere haben Kupferblech und Kupferspäne angewandt. Der Nachweis als Jodid geschieht dabei in derselben Weise wie bei Anwendung von Zink oder Gold.

In den beiden folgenden Methoden wird Kupfer ebenfalls zur Amalgamirung angewandt, aber die Art und Weise der Erkennung des Quecksilbers im Amalgam beruht auf anderen Reactionen.

Merget[1]) kocht die zu prüfende organische Substanz einige Minuten lang mit mässig concentrirter Salpetersäure, und prüft dann mit einem in die Lösung getauchten Stücke Kupfer, ob sich Gasblasen an diesem entwickeln. Ist dieses der Fall, so muss der Säureüberschuss mit Ammoniumcarbonat abgestumpft werden. Darauf bringt man die Flüssigkeit in einem enghalsigen Kolben mit Kupferdraht von 1 mm Dicke, der vorher durch Eintauchen in Salpetersäure und Waschen mit Wasser gereinigt wurde, in Berührung und überlässt den Kolben 36 Stunden lang der Ruhe. Alsdann wäscht man das Kupfer mit Wasser und trocknet es zwischen Filtrirpapier.

Zum Nachweis des mit dem Kupfer amalgamirten Quecksilbers dient Papier, welches mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränkt und im Dunkeln getrocknet wurde. Wickelt man den Kupferdraht in ein Blatt solchen Papieres und bringt Metall und Papier durch Ausübung eines gelinden Druckes in innige Berührung, so giebt sich das Quecksilber durch Bildung mehr oder weniger gefärbter Flecken auf dem Papier zu erkennen und zwar augenblicklich, wenn der Quecksilbergehalt erheblich, nach einigen Minuten, wenn er gering ist. Auf diese Weise lässt sich noch 0,00001 g Quecksilber in 100 ccm einer

---

[1]) Journal de Pharm. et de Chimie [5] 19, 444 (1889).

Lösung entdecken. Die Reaction ist nur dem Quecksilber eigen, Arsen, welches sich ebenfalls auf das Kupfer niederschlägt, giebt dieselbe nicht.

Brugnatelli[1]) säuert 50 bis 100 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit (z. B. Harn) mit Salzsäure schwach an, fügt metallisches Kupfer hinzu, schüttelt gut um und wäscht dasselbe zuletzt mit Wasser. Das Kupfer wird in ein Glasschälchen gegeben und ein Porcellanscherben mit hineingestellt, auf welchem sich 1 Tropfen einer ca. 1proc. Chlorgoldlösung befindet. Man bedeckt das Glasschälchen mit einem Uhrglas und erhitzt es auf dem Wasserbade. Die sich bildenden Quecksilberdämpfe reduciren das Goldchlorid, wobei sich blauviolette Linien, Flecke und Ringe, aus metallischem Gold bestehend, auf dem Porcellan bilden. 0,0001 g Quecksilber in 1000 ccm Harn sind noch nachzuweisen.

Eine Methode, welche auf elektrolytischer Abscheidung des Quecksilbers beruht, beschreiben Ishewski und Radswizki[2]) wie folgt: Man zerstört die organische Substanz mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure durch Kochen in einem Kjeldahl-Kolben. Der Verlust an Quecksilber, welcher sich hierbei durch Verflüchtigung bildet, kann vernachlässigt werden. Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden, wird sie einen Tag lang mit einer Stromdichte von ungefähr 1 Amp. elektrolysirt, wobei als Kathode ein Goldstift dient. Der Goldstift wird in ähnlicher Weise wie die Amalgame im Glasröhrchen erhitzt und der metallische Quecksilberanflug in Jodid verwandelt. Nach dieser Methode konnten noch 0,000025 g Quecksilber nachgewiesen werden. Kohn benutzt anstatt der goldenen Kathode eine dicht gewundene Spirale aus Platindraht und elektrolysirt in salpetersaurer Lösung.

Zum Nachweis von Quecksilberdämpfen in Luft leitet Gaglio[3]) die Luft durch eine Lösung von Palladiumchlorür, welches hierbei reducirt wird und schwarze Flecken am Glase erzeugt. Das Reagens wird bereitet, indem man Palladiumchlorür in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure löst, die Lösung mehrmals mit Salzsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand in der 500fachen Menge Wasser löst.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers.

1. Als Quecksilberchlorür. Hat man eine Lösung von reinem Oxydulsalz, so versetzt man dieselbe in verdünntem, kaltem Zustande mit einer Lösung von Chlornatrium, bis alles Metall als Chlorür ausgefällt ist, lässt absetzen und trocknet, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, auf gewogenem Filter bei 100°. Enthält eine Lösung neben Oxydul- auch Oxydsalz, so kann das Verfahren dazu dienen, ersteres getrennt zu bestimmen.

---

[1]) Gazetta chimica italiana 19, 418 (1889). — [2]) Pharmaceut. Zeitschr. f. Russland 34, 563 (1895). — [3]) Vierteljahrsschrift ü. d. Fortschr. a. d. Gebiete d. Chem. d. Nahrungs- u. Genussmittel 9, 146 (1894).

Um Quecksilberoxydsalze nach dieser Methode zu bestimmen, versetzt man ihre Lösung mit Salzsäure und phosphoriger Säure, lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und bestimmt das gefällte Quecksilberchlorür wie vorhin.

Statt reiner phosphoriger Säure verwendet man gewöhnlich das bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft sich bildende Gemisch von phosphoriger Säure, Phosphorsäure und Unterphosphorsäure.

Vanino und Treubert[1]) haben gefunden, dass die Fällung der Quecksilberoxydsalze als Chlorür in kürzester Zeit bewirkt werden kann, wenn man statt phosphoriger Säure die käufliche unterphosphorige Säure (spec. Gewicht 1,15) anwendet, wobei man jedoch vorher die zu fällende Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd versetzen muss, weil sonst der geringste Ueberschuss von unterphosphoriger Säure das Chlorür weiter zu metallischem Quecksilber reducirt. Nitratlösungen brauchen mehr Wasserstoffsuperoxyd als Chloridlösungen. 10 ccm einer ca. 6 proc. Nitratlösung erfordern ca. 30 ccm Superoxyd, während dasselbe Volumen einer 6 proc. Chloridlösung nur 10 ccm bedarf. Nachdem der Quecksilberchlorürniederschlag sich abgesetzt hat, behandelt man ihn in der bekannten Weise weiter.

Dieselben Verfasser haben ferner festgestellt, dass bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd die Reduction auch durch phosphorige Säure in wenigen Minuten sich vollzieht, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, was bekanntlich ohne Wasserstoffsuperoxyd nicht angeht, da sich alsdann metallisches Quecksilber ausscheiden würde. Man versetzt die quecksilberoxydhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd (die Verfasser benutzten das unter dem Namen Hydrog. peroxyd. medic. käufliche, salzsäurehaltige Product), darauf mit phosphoriger Säure und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag zusammengeballt und die Flüssigkeit klar geworden ist. Die weitere Behandlung ist die gewöhnliche; man kann die Trocknung bei 105⁰ vornehmen.

2. Als Quecksilbersulfid. Das Quecksilber muss als Oxydsalz in Lösung sein; oxydulhaltige Lösungen werden vorher durch Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt und das freie Chlor durch Kochen verjagt. Da aber bei längerem Kochen etwas Quecksilberchlorid sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen kann, so muss ein Ueberschuss an Kaliumchlorat vermieden werden. In die verdünnte, freie Salzsäure enthaltende Lösung leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, lässt absitzen, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser aus und wägt nach dem Trocknen bei 100⁰.

Bei Gegenwart von freiem Chlor, Eisenoxydsalz oder ähnlicher, auf Schwefelwasserstoff zersetzend einwirkender Körper würde der

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1999, 2808 (1897).

Quecksilbersulfidniederschlag Schwefel enthalten und müsste durch wiederholtes Erwärmen mit Natriumsulfitlösung gereinigt werden. Man breitet das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in eine Porcellanschale, in welcher man ihn mit Natriumsulfit erwärmt, bringt ihn darauf wieder auf dasselbe inzwischen getrocknete Filter und wäscht mit Wasser aus. Bei Anwesenheit geringer Mengen von Schwefel genügt es, den Niederschlag auf dem Filter nach einander achtmal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt noch dreimal mit Alkohol auszuwaschen. Statt dieser Reinigungsverfahren kann man den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag auch in Königswasser lösen und das Quecksilber als Chlorür bestimmen. Was die Genauigkeit der Bestimmung als Sulfid anlangt, so lassen sich nach Vignon[1]) Sublimatlösungen, welche nur Tausendstel an Quecksilber enthalten, noch gewichtsanalytisch bestimmen. Fällt der Gehalt bis auf Zehntausendstel, so führt noch ein colorimetrisches Verfahren zum Ziel.

Eine von Volhard[2]) angegebene Methode zur Erzeugung eines Quecksilbersulfidniederschlages, der viel dichter ist als der durch Schwefelwasserstoff erhaltene, beruht auf dem Verhalten des Sulfids gegen Schwefelalkalien. Quecksilbersulfid ist unlöslich in Schwefelammonium, besonders in der Wärme, dagegen leicht löslich in den Sulfiden des Kaliums und Natriums. Da es aber andererseits in Kalium- oder Natriumsulfhydrat unlöslich ist, so wendet man, um es zu lösen, zweckmässig Natriumsulfid an, welches freies Alkali enthält, um sicher zu, dass kein Sulfhydrat zugegen ist. Aus einer solchen Lösung wird das Quecksilbersulfid durch Ammoniumsalze wieder gefällt.

Nachdem man die Quecksilberoxydlösung durch Natriumcarbonat annähernd neutralisirt hat, versetzt man dieselbe mit frisch bereitetem Schwefelammonium in geringem Ueberschuss und darauf mit reiner Natronlauge bis zur beginnenden Lösung. Man bringt die Flüssigkeit zum Kochen und setzt weiter Natronlauge bis zur gänzlichen Auflösung des Niederschlages hinzu. Zu dieser siedenden Lösung setzt man Ammoniumnitratlösung und kocht, bis das freie Ammoniak fast vollständig verjagt ist. Der dichte Sulfidniederschlag wird durch Decantiren gewaschen, zur Entfernung von etwa beigemengtem Schwefel mit etwas Natriumsulfit ausgekocht, schliesslich mit siedend heissem Wasser gewaschen und auf gewogenem Filter wie bei der vorhergehenden Methode getrocknet.

3. Als Metall. Durch Glühen mit Kalk werden sämmtliche Quecksilberverbindungen vollständig (mit Ausnahme der Jodverbindungen) zersetzt. Man bringt in eine ungefähr 45 cm lange Ver-

---

[1]) Compt. rend. **116**, 584 (1893). — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **255**, 255 (1889).

brennungsröhre zuerst eine Schicht eines Gemenges von Natriumhydrocarbonat und Kreide, darauf eine solche von frisch ausgeglühtem Aetzkalk, dann das Gemisch der Substanz mit Aetzkalk und schliesslich eine längere Schicht Aetzkalk, welche man durch einen Asbestpfropfen abschliesst. Den leeren Theil der Röhre zieht man aus und biegt die Spitze in stumpfem Winkel um. Das Rohr wird in einen Verbrennungsofen gelegt und die Spitze in einen kleinen, etwas Wasser enthaltenden Kolben eingeführt, so dass sie eben in das Wasser eintaucht. Dann erhitzt man das Rohr allmählich von vorn nach hinten zum Glühen, wobei zuletzt die aus dem Gemisch von Hydrocarbonat und Kreide entwickelte Kohlensäure den Rest der Quecksilberdämpfe aus dem Rohre treibt. Schliesslich sprengt man den ausgezogenen Theil der noch glühenden Röhre ab und spritzt das in demselben condensirte Quecksilber in den Kolben. Das zu einer Kugel vereinigte Metall wird nach Abgiessen des Wassers in einen tarirten Porcellantiegel gegossen, mit Filtrirpapier und schliesslich über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Statt des Gemisches von Natriumhydrocarbonat und Kreide kann man auch Calciumoxalat oder Magnesitpulver nehmen; letzteres verdient bei der Analyse von Schwefelverbindungen den Vorzug, weil es wasserfrei ist und somit sich kein Schwefelwasserstoff bilden kann. Will man die Jodverbindungen des Quecksilbers auf diese Art zersetzen, so ersetzt man die grösste Menge des im vorderen Theil der Röhre zur Zersetzung der Dämpfe dienenden Kalkes durch kurze Cylinder von spiralförmig zusammengerolltem Kupferdrahtnetz, welche den ganzen leeren Raum der Röhre ausfüllen.

Metallisches Quecksilber kann ferner durch Reduction mittelst Zinnchlorür erhalten werden. Man setzt zu der heissen, salpetersäurefreien, salzsäurehaltigen Lösung eine frisch bereitete, klare Lösung von Zinnchlorür im Ueberschuss, kocht, lässt erkalten und giesst die Lösung vom Metall ab, welch letzteres man, wenn nöthig, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und einigen Tropfen Zinnchlorür zu einer Kugel vereinigt. Man wäscht zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und trocknet wie vorhin angegeben.

Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.

Zur Ausführung dieser einfachen Methode benutzt man als Kathode eine mattirte Platinschale (s. Blei S. 20). Zur Lösung eines Oxydsalzes oder des Chlorids setzt man 4 bis 5 g Ammoniumoxalat und unterwirft die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Wirkung eines Stromes von $ND_{100} = 1{,}0$ Amp. bei einer Elektrodenspannung von ca. 5 Volt; nach etwa zwei Stunden ist alles Quecksilber ausgeschieden (Classen). Bei der Elektrolyse des Chlorids tritt an der Anode Quecksilberchlorür auf, welches aber durch längere Einwirkung des Stromes verschwindet.

Das Auswaschen des Metalles geschieht nach Unterbrechung des Stromes. Alkohol darf nicht angewendet werden, weil derselbe ablösend auf den Metallbeschlag einwirkt. Das Metall muss bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet werden.

Das Quecksilber kann auch aus einer Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltenden Lösung ausgeschieden werden. Von letzterer Säure darf aber nur eine sehr geringe Menge vorhanden sein, ebenso wirken grössere Mengen von Chloriden störend. Man versetzt die Lösung mit 1 bis 2 Volumprocenten Salpetersäure oder mit 5 Proc., falls Metalle zugegen sind, deren Abscheidung durch die Säure verhindert werden soll. Im letzteren Falle elektrolysirt man mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}5$ Amp., im anderen Falle mit 1 Amp. Die Dauer beträgt ebenfalls zwei Stunden.

Quecksilber kann ferner aus seiner Lösung in Cyankalium elektrolytisch gefällt werden (Ed. F. Smith). Man fügt zu der Quecksilberoxydlösung, welche bis 0,2 g Quecksilber enthalten kann, 0,25 bis 2 g Cyankalium, verdünnt auf 175 ccm und elektrolysirt mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}04$ bis 0,08 Amp., bei ca. 1,7 Volt Spannung; nach fünf Stunden ist alles Metall gefällt. Durch Anwendung eines stärkeren Stromes kann die Dauer noch verkürzt werden.

Unlösliche Quecksilberverbindungen, z. B. Zinnober, lassen sich direct elektrolysiren, wenn man dieselben in Salzsäure enthaltendem Wasser oder in 10 proc. Chlornatriumlösung suspendirt und wie gewöhnlich der Wirkung des Stromes unterwirft [Classen, siehe das S. 3, Anmerk. 3) citirte Werk des Verfassers]. Zur Ausführung dieser Methode bringt de la Escosura 0,2 g des Erzes in eine Platinschale, fügt 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und zur Fällung von Selen und Tellur 20 ccm concentrirte Ammoniumsulfitlösung hinzu und benutzt als negative Elektrode eine Goldplatte von 4 cm Durchmesser, auf welcher sich nach 24 Stunden alles Quecksilber abgeschieden hat. Um zu prüfen, ob alles Quecksilber abgeschieden ist, taucht man ein mit dem negativen Pol verbundenes Goldplättchen in die Flüssigkeit und beobachtet nach Verlauf einer halben Stunde, ob sich ein Quecksilberbeschlag auf demselben gebildet hat.

In ähnlicher Weise lassen sich, wie François[1]) gezeigt hat, die Jodide, Oxyjodide, Chloride und Bromide des Quecksilbers in fester Form elektrolysiren. Man bringt 0,5 g des festen Jodids in einen als Kathode dienenden Platintiegel, fügt 20 ccm einer Lösung von 20 g Ammoniumnitrat in 100 ccm Ammoniak hinzu und benutzt als Anode einen 1 mm dicken Platindraht, den man nur 1 mm tief in die Flüssigkeit eintauchen lässt, um möglichst wenig Gas zu entwickeln. Bei sehr quecksilberreichen Verbindungen rührt man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe um. Man wäscht zunächst mit Ammoniak, darauf mit Wasser

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] 30, 249 (1894).

aus, indem man diese Flüssigkeiten längere Zeit mit dem Quecksilber in Berührung lässt. Zuletzt trocknet man mit Alkohol und Aether aus. Bei genauen Versuchen empfiehlt François die Anode vor und nach dem Versuche zu wägen, um einen Verlust derselben zu berücksichtigen.

Rising und Lenher[1]) lösen den Zinnober in Bromwasserstoffsäure, neutralisiren mit Kalilauge, versetzen mit Cyankalium bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages und schlagen das Quecksilber durch einen schwachen Strom auf die Platinschale nieder.

Smith und Wallace[2]) empfehlen, Zinnober (0,2 bis 0,25 g) und ähnliche Substanzen, welche nicht direct in Doppelcyanide übergeführt werden können, in der Platinschale in 20 bis 25 ccm Natriumsulfid von 1,22 spec. Gewicht zu lösen, auf 125 ccm zu verdünnen und bei 70° mit einem Strome von $ND_{100} = 0,12$ Amp. zu elektrolysiren, wobei die Fällung nach drei Stunden vollständig ist.

Es ist nach Vorstehendem ersichtlich, dass auch Quecksilbersulfid, wie es im Gang der Analyse durch Fällung erhalten wird, auf diese Weise bestimmt werden kann. Es empfiehlt sich, zur leichteren Auflösung des Sulfids, dem Schwefelnatrium etwas Aetznatron zuzusetzen (vergl. S. 48). Im Verlauf der Operation darf sich an der Anode nur Schwefel abscheiden, aber kein Sulfid; tritt dieses ein, so war nicht genügend Schwefelnatrium vorhanden.

Zur Analyse der Selen und Tellur enthaltenden Quecksilbererze von Almadèn löst L. de la Escosura in Madrid 0,5 g des fein gepulverten Erzes in Salzsäure und Kaliumchlorat, erhitzt, bis der unlösliche Rückstand farblos oder nur schwach gefärbt erscheint, und kocht nach dem Verdünnen mit ca. 50 ccm Wasser so lange, bis das Chlor verjagt ist. Hiernach fügt man 20 bis 30 ccm einer concentrirten Ammoniumsulfitlösung hinzu und kocht noch 20 Minuten lang, unter Ersatz des verdunstenden Wassers, wodurch Selen und Tellur gefällt werden. Die Lösung wird in die als Kathode dienende Platinschale filtrirt und mit einem Strome von 1 Amp. elektrolysirt. De la Escosura wendet als negative Elektrode eine Goldplatte an, auf welcher ein gleichförmiger, fest haftender Ueberzug von Quecksilber erhalten wird, selbst wenn die Menge des letzteren einige Decigramm beträgt.

Quecksilberbestimmung aus der Gewichtsdifferenz. Das bei dem Jolles'schen Verfahren (S. 44) erhaltene Goldamalgam eignet sich gut zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers. Man hat nur das mehrmals mit Alkohol und darauf mit Aether gewaschene Amalgam mit dem Röhrchen im Luftbade bei 40° zu trocknen, zu wägen und nach dem Vertreiben des Quecksilbers durch Glühen wieder zu wägen, so ergiebt sich die Quecksilbermenge aus dem Gewichtsverluste.

Schumacher und Jung[3]) haben die Methode von Jolles behufs

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 18, 96 (1896). — [2]) Ibid. 18, 169 (1896). — [3]) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmak. 42, 138 (1898); Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 12 (1900).

quantitativer Bestimmung des Quecksilbers im Harn im Laboratorium des Verfassers geprüft und gefunden, dass das Quecksilber nicht vollständig sich mit dem Gold amalgamirt, und dass selbst durch eine möglichst lange und innige Berührung der durch das ausgeschiedene Quecksilber getrübten Flüssigkeit mit metallischem Gold eine quantitative Vereinigung der beiden Metalle nicht möglich war. Die Genannten haben deshalb versucht, ein Filter herzustellen, welches das Quecksilber theils durch Amalgamation, theils durch mechanische Filtration zurückhalten sollte, und haben als hierzu geeignetes Material „Goldasbest" nach folgendem Verfahren dargestellt.

Eine Auflösung von chemisch reinem Gold in Königswasser wird zur Entfernung des Chlors und der Oxyde des Stickstoffs so lange eingedampft, bis die Lösung nur noch wenig freie Säure enthält. Mit der so erhaltenen concentrirten Goldchloridlösung werden gereinigte, feine Asbestfäden getränkt und nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung im Porcellantiegel auf dem Sandbade getrocknet. Zur Reduction des Goldchlorids wird der Tiegel unter allmählicher Steigerung der Temperatur stark erhitzt und gleichzeitig durch ein Porcellanröhrchen ein Strom von Wasserstoff, welcher durch Kaliumpermanganat, Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure gereinigt und getrocknet wurde, eingeleitet. Nach ungefähr 15 Minuten ist die Reduction beendigt und der Asbest mit zum Theil hellglänzendem, fein vertheiltem metallischem Golde bedeckt. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und heissem Wasser wird die Masse getrocknet und ist nun zur Beschickung des Filtrirröhrchens bereit. Letzteres besteht aus einem an einem Ende ausgezogenen Stück Rohr aus schwer schmelzbarem Jenenser Glas, in dessen Verengung man einen dichten Asbestpfropfen bringt; auf diesen wird eine Schicht Goldasbest, dann eine Lage körnig-schwammigen Goldes gebracht und dieses mit einer Schicht Goldasbest bedeckt.

Um nun das Quecksilber im Harn zu bestimmen, versetzt man ein Liter Harn in einem ca. zwei Liter fassenden Kolben mit 15 bis 20 g Kaliumchlorat und ungefähr 100 ccm starker Salzsäure, versieht den Kolben zweckmässig mit einem kurzen Rückflusskühler und erwärmt auf dem Dampfbade, bis durch Einwirkung des Chlors die Flüssigkeit heller wird. Darauf entfernt man den Kolben vom Dampfbade und lässt 12 Stunden stehen, um das Chlor möglichst lange auf die zu zerstörenden organischen Substanzen einwirken zu lassen, wodurch letztere indess nicht vollständig zerstört werden. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit gelinde erwärmt und mit 100 ccm Zinnchlorürlösung (bereitet durch Erwärmen von überschüssigem Zinn mit concentrirter Salzsäure und Filtriren durch ein

Fig. 2.

Hartfilter) versetzt. Das ausgeschiedene Quecksilber reisst noch nicht zerstörte organische Substanzen mit nieder. Man lässt ein wenig abkühlen und filtrirt mit Hülfe der Saugpumpe durch ein Asbestfilter. Letzteres stellt man her, indem man gereinigten Asbest auf einer als Unterlage dienenden, in einem gewöhnlichen Glastrichter befindlichen Porcellanfilterplatte aufschwemmt (Fig. 2). Die auf der Wandung des Trichters sich absetzenden Theile des Niederschlages werden sofort mit schwach erwärmtem Wasser heruntergespült, weil sie sonst fest am Glase haften bleiben. Nachdem man den Niederschlag ein wenig gewaschen hat, bringt man ihn vollständig in einen 300 ccm fassenden Kolben, spült den Trichter mit etwas warmer Kalilauge und Wasser nach und erwärmt den ebenfalls mit kurzem Rückflusskühler versehenen Kolben gelinde auf dem Wasserbade, wodurch die organischen Substanzen gelöst werden. Man lässt abkühlen, fügt einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu und säuert stark mit Salzsäure an. Auf diese Weise wird der Rest der organischen Substanzen zerstört und alles Quecksilber in Chlorid verwandelt. Unter Anwendung der Saugpumpe filtrirt man durch ein kleines Filterplättchen mit fest anliegendem Filter, wäscht so wenig wie möglich nach und versetzt das noch warme Filtrat mit 10 bis 20 ccm Zinnchlorürlösung. Das Quecksilber wird in einem nach obiger Vorschrift vorgerichteten Filtriramalgamirröhrchen filtrirt (Fig. 3) und es gelingt auf diese Weise auch die kleinsten Spuren von Quecksilber zurückzuhalten [1]).

Fig. 3.

Das Auswaschen geschieht zunächst mit verdünnter Salzsäure und Wasser, dann dreimal mit Alkohol und dreimal mit Aether. Darauf leitet man einen trockenen Luftstrom durch das Röhrchen (Fig. 4 a. f. S.), wobei man anfangs ganz wenig erwärmt, und trocknet auf diese Weise bis zur Gewichtsconstanz. Schliesslich verjagt man das Quecksilber durch starkes Glühen im Luftstrome und wiederholt diese Operation bis zur Gewichtsconstanz. Die Menge des Quecksilbers ergiebt sich aus der Differenz der beiden Wägungen. Es wurde ferner

[1]) Dass mittelst einer Filtration durch Asbest allein, ohne Verwendung von Gold, die Bestimmung des Quecksilbers nicht möglich ist, haben Schumacher und Jung durch einen einschlägigen Versuch bewiesen, indem sie feststellten, dass bei dem Trocknen des Niederschlages in ganz gelinder Wärme durch einen Luftstrom ungefähr die Hälfte des vorhandenen Quecksilbers verflüchtigt wurde.

durch Versuche ermittelt, dass diese indirecte Art der Quecksilberbestimmung aus der Gewichtsabnahme nach dem Glühen genauer ist, als wenn man in der Weise verfährt, dass man das Filtrirröhrchen

Fig. 4.

vor und nach der Filtration im getrockneten Zustande wägt, weil bei dem Filtriren nicht zu vermeiden ist, dass eine ganz geringe Menge Asbest mit ins Filtrat gelangt, wodurch der Quecksilbergehalt zu niedrig gefunden würde.

Durch ausgedehnte Versuche haben Schumacher und Jung die Ueberzeugung erlangt, dass ihre Methode sowohl in Bezug auf rasche Ausführbarkeit als auf Genauigkeit den Ansprüchen der Praxis vollauf genügt, indem innerhalb 24 Stunden drei bis vier Analysen ausgeführt werden können und Quecksilbermengen von 1 mg im Liter Harn mit absoluter Genauigkeit gefunden werden, während die Resultate nur annäherungsweise richtig sind, wenn der Gehalt geringer ist als 1 mg im Liter. Die Anwesenheit von Jodiden beeinträchtigt die Ausführbarkeit der Methode nicht.

Eschbaum[1]) giebt ein Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn an, welches zwar nicht Anspruch darauf macht, sämmtliches Metall mit absoluter Genauigkeit aus dem Harn abzuscheiden, dafür aber den Vorzug der Einfachheit und leichten Ausführbarkeit besitzt.

Die Operationen, welche dazu dienen, das Quecksilber in eine wägbare Form zu bringen, bestehen 1. in der Erzeugung eines das Quecksilber enthaltenden Niederschlages im Harn; 2. in der Extraction des Metalles durch Amalgamiren mit Kupfer in der sauren Lösung des Niederschlages; 3. in der Erzeugung eines Quecksilberbeschlages auf Glas durch Erhitzen des amalgamirten Kupfers, und endlich 4. in der Aufnahme des Metallbeschlages durch trockene Amalgamation eines gewogenen Stückes Silberblech.

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 26, 52 (1900).

2 Liter Harn werden mit etwas Traubenzucker versetzt und 15 Minuten lang gekocht, indem man in kleinen Antheilen eine zur Ausfällung der Phosphate ausreichende Menge Natronlauge (ca. 15 ccm) zusetzt. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab und bringt den Rückstand in ein grösseres Reagensglas. Nachdem er sich wiederum abgesetzt hat, trennt man ihn nochmals durch Abgiessen von der Flüssigkeit und giebt nun etwa $^1/_{10}$ seines Volumens reine Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht hinzu, mit der man vorher den grossen Kolben ausgespült hat. Die auf diese Weise bewerkstelligte Concentration des Quecksilbers ist von Wichtigkeit, da der Verfasser fand, dass für dieselben Mengen Quecksilber, welche in einem Volumen von 200 ccm Flüssigkeit mit grosser Genauigkeit bestimmt werden konnten, in 500 ccm weit ungünstigere Resultate erhalten wurden.

Nun giebt man ein der Höhe und dem Durchmesser des Reagensglases entsprechendes Stück Drahtnetz (z. B. von 12 cm Länge und 1,4 cm Breite) aus reinem Kupfer (wie es zu Spiralen in der organischen Analyse verwendet wird) hinzu, stellt das Glas so in ein Wasserbad, dass es bis über seinen Inhalt von siedendem Wasser umgeben ist, und lässt es etwa 20 Minuten darin. Man lässt die Temperatur des Bades bis auf 45 bis 60° sinken und lässt das erst lose, nachher fest verschlossene Reagensglas mindestens 24 Stunden bei dieser Temperatur stehen.

Danach wird die Flüssigkeit abgegossen, das Kupfernetz erst mit Wasser, dann mit Wasser, dem man etwas Natronlauge zugefügt hat, und schliesslich wieder mit reinem, lauwarmem Wasser gründlich gewaschen, wonach es mit Alkohol und Aether abgespült wird und etwa eine halbe Stunde an der Luft liegen bleibt. War das Kupfernetz durch darauf niedergeschlagene organische Substanz dunkel gefärbt, so lässt man es in Wasser, dem man etwas Natronlauge zugesetzt hat, so lange stehen, bis es metallisch oder doch rein gelb geworden ist.

Das trockene Kupfernetz wird in ein Reagensglas mit Hülfe eines Glasstabes fest eingedrückt und der untere Theil des Glases, in dem sich das Drahtnetz befindet, in der Bunsenflamme stark erhitzt. Das Quecksilber sublimirt und beschlägt die kalte Wandung des Glases mit einem Anflug.

Man bringt nun in das Reagensglas ein mit Schmirgelpapier vollkommen blank geputztes, etwa $2^1/_2$ cm langes, 0,7 cm breites und 1 mm dickes gewogenes Silberplättchen und dreht das in wagerechter Lage gehaltene Glas so, dass das Silberblech an den Wandungen, an denen das Quecksilber sitzt, entlang gleitet (Fig. 5 a. f. S.). Das Drehen, oder auch vorsichtiges Schütteln, ist so lange fortzusetzen, bis man beim Hineinsehen durch die Oeffnung (bei auffallendem Lichte) keinen Beschlag mehr wahrnehmen kann, was nach einer bis höchstens zwei Minuten der Fall ist.

Das amalgamirte Silberplättchen wird auf einem Uhrglase gewogen, und die Gewichtszunahme giebt die Menge des Quecksilbers an. Da es sich bei dieser Gewichtsbestimmung um Milligramme und Bruch-

Fig. 5.

theile davon handelt, so sind die beiden Wägungen, um Wägefehler zu vermeiden, in möglichst kurzer Zeit hinter einander auszuführen. Die Wägung wird am besten mittelst Schwingungsbeobachtungen gemacht.

Ist die Quecksilbermenge so gering, dass sie keinen Ausschlag an der Wage hervorruft, so kann man wenigstens den qualitativen Nachweis führen, indem man das Silberplättchen in einem Reagensglase erhitzt, darauf den Boden des letzteren absprengt, das Blech von unten herausnimmt und nun die Jodidprobe in bekannter Weise anstellt.

Vor jedem neuen Gebrauche präparirt man das Silberblech durch gründliches Ausglühen und Scheuern.

Das Kupfernetz muss ebenfalls vor jedem Versuche ausgeglüht werden. Um danach die metallische Oberfläche herzustellen, bringt man es in schwach glühendem Zustande in ein Reagensglas, dessen Wandungen mit Methylalkohol befeuchtet sind und verschliesst das Glas sofort mit einem Korkstopfen. Dass die zu verwendenden Reagentien, Lauge und Salzsäure, frei von Quecksilber sein müssen, braucht kaum erwähnt zu werden.

Das Verfahren von Schumacher und Jung bietet insofern eine grössere Garantie der Genauigkeit, als es davon ausgeht, die organischen Substanzen des Harns zu zerstören, das Quecksilber in einer bestimmten Form, als Chlorid, in Lösung zu bringen und es hieraus in unzweifelhaft metallischer Form durch Zinnchlorür abzuscheiden. Durch ihre besondere Filtrirmethode haben die Genannten ferner die allen Amalgamationsverfahren anhaftende Unvollkommenheit beseitigt. Bei dem Verfahren von Eschenbaum dagegen ist die Form, in welcher das Metall zur Amalgamation mit dem Kupfer gebracht wird, eine unbestimmte, und wenn auch Versuche mit Harn, dem eine bestimmte Menge Quecksilber zugesetzt wurde, günstige Resultate ergeben haben, so ist doch in betracht zu ziehen, was Frankel (S. 15) bei ähnlichen Versuchen mit Blei gefunden hat, dass nämlich die Metalle beim Durchgang durch den Organismus sich in den Secreten in einer Form befinden können, welche den directen Nachweis erschwert bezw. unmöglich macht.

Maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers.

Die Methode von Hempel[1]) beruht auf der Ueberführung von Quecksilberchlorür in Quecksilberjodid mittelst überschüssigen freien Jods und Zurücktitriren des nicht verbrauchten Jods mit Natriumthiosulfat. Quecksilberoxydulsalze werden durch Fällen mit Salzsäure oder Chlornatrium in Chlorür verwandelt; letzteres wird nach dem Auswaschen in eine Flasche mit Glasstöpsel gespritzt, mit einer zur Lösung des zu bildenden Jodids genügenden Menge Jodkalium und darauf aus einer Bürette mit überschüssiger Zehntel-Jodlösung versetzt. Dann wird verstopft und so lange geschüttelt, bis der Niederschlag gelöst ist. Die Umsetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$Hg_2Cl_2 + 6\,KJ + 2\,J = 2\,HgK_2J_4 + 2\,KCl.$$

Zu der von überschüssigem Jod braun gefärbten Lösung setzt man Stärke, titrirt mit Zehntel-Natriumthiosulfat bis zur Farblosigkeit und zuletzt mit Zehntel-Jodlösung wieder bis zur Jodstärkereaction. Die Differenz zwischen dem Gesammtvolumen zugesetzter Jodlösung und dem des Thiosulfats giebt die Cubikcentimeter Jodlösung, welche dem vorhanden gewesenen Quecksilberchlorür entsprechen.

Will man die Methode auf Quecksilberoxydsalze oder Chlorid anwenden, so müssen dieselben zuerst in Chlorür übergeführt werden. Enthält die Flüssigkeit kein Chlor, so setzt man etwas Kochsalzlösung hinzu. Die Reduction des Chlorids zu Chlorür wird durch Eisenoxydul in alkalischer Lösung bewirkt. Man löst eine genügende Menge Eisenoxydulsulfat in der Flüssigkeit auf, versetzt mit Natronlauge, schüttelt, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und digerirt, bis der anfangs schwärzliche Niederschlag in weisses Quecksilberchlorür übergegangen ist, welches abfiltrirt, ausgewaschen und wie oben weiter behandelt wird.

Eine Titrirmethode, welche der Anwendung auf die verschiedensten Quecksilberverbindungen fähig ist, hat Denigès[2]) angegeben. Dieselbe beruht auf folgenden zwei Umsetzungen. Fügt man zur Lösung eines Mercurisalzes einen Ueberschuss von Cyankalium, so bildet sich das Doppelsalz Quecksilbercyanidcyankalium, welches nebst dem Ueberschuss des Cyankaliums gelöst bleibt:

$$(1)\qquad 4\,KCy + HgCl_2 = 2\,KCl + HgCy_2, 2\,KCy.$$

Setzt man zu dieser Lösung Ammoniak, etwas Jodkalium als Indicator und dann allmählich Silbernitratlösung, so wird das Cyandoppelsalz in der Weise zersetzt, dass sich lösliches Silbercyanidcyankalium bildet:

$$(2)\qquad HgCy_2, 2\,KCy + AgNO_3 = HgCy_2 + AgCy, KCy + KNO_3,$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 110, 176 (1859). — [2]) Bulletin de la société chimique de Paris [3] 15, 862 (1896).

und ferner wird sämmtliches überschüssig zugesetztes Cyankalium in diese letzte Doppelverbindung übergeführt, so dass sich die Wirkung des Jodkaliums als Indicator auf das Silber, unter Bildung von unlöslichem Jodsilber, erst bemerkbar macht, wenn alles Cyankalium in dieser Weise gebunden ist.

Die Menge der zuzusetzenden Silberlösung hängt also nicht allein ab von der Menge des vorhandenen Quecksilbers, sondern auch von der Menge des von vornherein zugesetzten Cyankaliums. Hat man nun gleichwerthige Lösungen von Cyankalium und Silbernitrat und setzt von ersterer ein bestimmtes Volumen zur Quecksilberlösung, so wird, da ein Theil des Cyans mit dem Quecksilber verbunden bleibt (wie die zweite Gleichung zeigt), um so weniger Silbernitrat zur Hervorrufung der Endreaction nöthig sein, je mehr Quecksilber vorhanden ist. Das Ende der Reaction giebt sich durch eine weisse Trübung von Jodsilber zu erkennen.

Wenn die Umsetzung genau nach den obigen Gleichungen, welche man in die folgende zusammenziehen kann:

$$(3)\quad 4\,KCy + \underset{20}{HgCl_2} + AgNO_3 = \underset{2\,.\,2{,}6}{HgCy_2} + AgCy, KCy + 2\,KCl + KNO_3$$

stattfände, so liesse sich die vorhandene Quecksilbermenge aus den verbrauchten Cubikcentimetern Silbernitrat in folgender Weise berechnen.

Die Silbernitratlösung ist zehntel-normal, enthält also 17 g $AgNO_3$ im Liter. Die Cyankaliumlösung soll, wie oben gesagt, gleichwerthig mit der Silberlösung sein, sie muss also im Liter 2 . 6,51 g KCy (entsprechend 2 . 2,6 g Cy) enthalten ($AgNO_3 + 2\,KCy = AgCy, KCy + KNO_3$).

Von dieser Lösung werden von vornherein V ccm zu der zu bestimmenden Flüssigkeit zugesetzt. Nach Gleichung (3) binden 20 g Hg 2 . 2,6 g Cy, entsprechend 1000 ccm Cyanidlösung, somit binden x g Hg $\frac{1000}{20}x$ der letzteren. Es bleiben daher von der zugesetzten Cyanidlösung noch $\left(V - \frac{1000}{20}x\right)$ ccm übrig, welche durch die zuzusetzende Silberlösung zu binden sind. Da nun nach der Voraussetzung 1000 ccm Cyanidlösung von 1000 ccm Silberlösung gebunden werden, so erfordern die noch freien Cubikcentimeter Cyanidlösung $\left(V - \frac{1000}{20}x\right)$ ccm Silberlösung, und dieses Volumen wird an der Bürette gemessen $= V'$. Aus der Gleichung $\left(V - \frac{1000}{20}x\right) = V'$ ergiebt sich $x = (V - V')\,\frac{20}{1000}$ g Hg.

Nun findet aber in Wirklichkeit die Umsetzung des Quecksilbercyanidcyankaliums mit dem Silbernitrat fast nie so vollständig statt,

wie die Gleichung (1) angiebt. Eine, wenn auch nur geringe Menge des Doppelsalzes entzieht sich der Umsetzung, und diese Menge scheint um so grösser zu werden, je mehr Cyankalium zur Quecksilberlösung zugefügt wurde.

Unter der Voraussetzung, dass zu jeder Bestimmung 10 ccm Cyankaliumlösung zugesetzt werden, hat Denigès auf folgende Weise die Correctur bestimmt, welche an dem verbrauchten Volumen der Silberlösung, bezw. an der Differenz $(V - V')$ anzubringen ist.

Von einer $^1/_{10}$-Quecksilberchloridlösung (13,55 g $HgCl_2$ gelöst in Wasser auf Zusatz von 5 ccm HCl, aufgefüllt zu einem Liter) wurden 1, 2, 3 u. s. w., bis 20 ccm in einem Becherglase mit je 10 ccm Ammoniak, 10 ccm der Cyankaliumlösung, 100 ccm Wasser und fünf Tropfen 20 proc. Jodkaliumlösung versetzt und darauf $^1/_{10}$-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung zugefügt; es wurden verbraucht für:

1 ccm	$^1/_{10}$	$HgCl_2$,	9,50 ccm	$^1/_{10}$	$AgNO_3$	statt	9,5
2	"	"	8,95	"	"	"	9
4	"	"	7,90	"	"	"	8
5	"	"	7,40	"	"	"	7,5
6	"	"	6,90	"	"	"	7
8	"	"	5,85	"	"	"	6
10	"	"	4,80	"	"	"	5
12	"	"	3,80	"	"	"	4
14	"	"	2,80	"	"	"	3
15	"	"	2,35	"	"	"	2,5
16	"	"	1,85	"	"	"	2
18	"	"	0,90	"	"	"	1
19	"	"	0,45	"	"	"	0,5

Die in der letzten Colonne angeführten Werthe, welche die der Formel entsprechenden theoretischen Mengen Silbernitrat angeben, leiten sich aus der Formel (S. 58) $x = (V - V') \frac{20}{1000}$ her, indem man für V (Volumen des angewandten Cyankaliums) den Werth 10, und für x die bei jedem Versuche vorhandene Quecksilbermenge einsetzt. Da in 1 ccm $^1/_{10}$ $HgCl_2$ 0,01 g Hg enthalten ist, so ist für x nach einander zu setzen: 0,01, 0,02, 0,04, 0,05 etc., woraus sich die Werthe der letzten Colonne mit Hülfe der umgeformten Gleichung $V' = 10\,(1 - 5\,x)$ berechnen.

Da nun die bei jedem Versuch zugefügten 10 ccm KCy, wenn kein Quecksilber vorhanden gewesen wäre, der Voraussetzung gemäss genau 10 ccm Silbernitrat verbraucht haben würden, so entspricht die Differenz zwischen 10 ccm und dem wirklich verbrauchten Volumen Silberlösung der Menge Quecksilbersalz, welche in $HgCy_2$ übergeführt wurde. Aus den oben gefundenen Zahlen ergiebt sich somit:

$^1/_{10}$ $HgCl_2$		$^1/_{10}$ $AgNO_3$	
1 ccm $^1/_{10}$ $HgCl_2$	verbraucht die gleiche Menge KCy wie	10 — 9,50 = 0,50 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$	statt 0,50
2 " " "		10 — 8,95 = 1,05 " " "	" 1
4 " " "		10 — 7,90 = 2,10 " " "	" 2
5 " " "		10 — 7,40 = 2,60 " " "	" 2,50
6 " " "		10 — 6,90 = 3,10 " " "	" 3
8 " " "		10 — 5,85 = 4,15 " " "	" 4
10 " " "		10 — 4,80 = 5,20 " " "	" 5
12 " " "		10 — 3,80 = 6,20 " " "	" 6
14 " " "		10 — 2,80 = 7,20 " " "	" 7
15 " " "		10 — 2,35 = 7,65 " " "	" 7,5
16 " " "		10 — 1,85 = 8,15 " " "	" 8
18 " " "		10 — 0,90 = 9,10 " " "	" 9
19 " " "		10 — 0,45 = 9,55 " " "	" 9,5

Die Zahlen der letzten Colonne ergeben sich als Differenzen zwischen 10 und den in der letzten Colonne der Tabelle (S. 59) angeführten theoretischen Werthen. Wie man sieht, weichen die Zahlen der letzten und vorletzten Colonne nicht erheblich von einander ab. Die an den Zahlen der vorletzten Colonne vorzunehmende Correctur, welche dieselben den theoretischen Werthen der letzten Colonne möglichst nahe bringt, ergiebt sich mit Hülfe der beiden Formeln $a_c = a \times 0{,}96$ (1) und $a_c = (a \times 1{,}04) - 0{,}45$ (2), wobei a, oder $(V - V')$, die gefundene Differenz (vorletzte Colonne) und a_c deren corrigirten Werth bedeutet. Man bedient sich der Formel (1), wenn a zwischen 0 und 5,5 liegt, und der Formel (2) für die Werthe zwischen 5,5 und 9,5.

In der angegebenen Weise ist mit Hülfe der beiden Formeln die nachstehende Tabelle berechnet, welche zeigt, dass die so corrigirten Werthe den theoretischen bis auf eine zu vernachlässigende Differenz nahe kommen.

a	a_c	Theoretischer Werth	Differenz in ccm
0,5	0,48	0,50	— 0,020
1,05	1,008	1	+ 0,008
2,10	2,016	2	+ 0,016
2,60	2,496	2,5	— 0,004
3,10	2,976	3	— 0,024
4,15	3,984	4	— 0,016
5,20	4,992	5	— 0,008
6,20	5,998	6	— 0,002
7,20	7,038	7	+ 0,038
7,65	7,506	7,5	+ 0,006
8,15	8,026	8	+ 0,026
9,10	9,014	9	+ 0,014
9,55	9,482	9,5	— 0,018

Die bei den Versuchen (S. 59) erhaltenen Werthe ändern sich nicht, wenn man der Lösung das zwei- oder dreifache Volumen Wasser zusetzt. Ebenso wenig übt die Gegenwart von 20 Proc. Alkohol einen Einfluss aus. Es war ferner für die Resultate gleichgültig, ob die S. 59 angewandte Quecksilberchloridlösung 0,5 Proc. Salzsäure (wie bei den Versuchen) oder 50 und selbst 100 mal mehr Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure etc. enthielt, wenn man nur zur Sättigung derselben anstatt 10 ccm Ammoniak 15 ccm davon hinzufügte.

Ausführung der Bestimmung. Nach dem Gesagten ergiebt sich nun die Anwendung der Methode wie folgt: Liegt eine Quecksilberoxydulverbindung vor, so wird dieselbe durch Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat zu Oxydsalz oxydirt. Nach den Versuchen von Denigès finden hierbei keine merklichen Verluste an Quecksilber statt, wenn man die Oxydation in stark saurer Flüssigkeit und in einem Reagensrohre bewirkt. Man kann daher die Verdampfung ohne Gefahr für Verlust sogar soweit treiben, bis sich festes Quecksilberchlorid abzuscheiden beginnt. Letzteres ist übrigens nur bei einigen, später zu erwähnenden Verbindungen nöthig.

Man bringt 1 g der pulverisirten Verbindung in einem Reagensglase von 12 bis 13 cm Höhe und 18 bis 22 mm Durchmesser mit 2 ccm concentrirter Salzsäure und 1 ccm Salpetersäure zusammen (für Zinnober die doppelten Mengen Säure), kocht bis zur vollständigen Lösung, verdünnt mit ca. 10 ccm Wasser und bringt die Lösung in einem Messkolben auf 100 ccm.

Bei Cyanquecksilber und Zinnober muss die Lösung in Königswasser unter Schütteln so lange verdampft werden, bis eine krystallinische Abscheidung von Quecksilberchlorid auftritt.

Schwefelcyanquecksilber wird direct im Messkolben in 2 ccm Salzsäure und 2 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm gebracht. In gleicher Weise lassen sich die Mercurisalze des Chlors, Broms, der Essigsäure, Schwefelsäure etc. behandeln.

Von der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösung bringt man 20 ccm in einen Erlenmeyer-Kolben von ca. 250 ccm, in welchen man vorher 10 ccm Ammoniak, 10 ccm Cyankaliumlösung (vergl. S. 58) und 5 bis 6 Tropfen 20 proc. Jodkaliumlösung gegeben hat, und lässt unter Umschwenken $^1/_{10}$-Silbernitratlösung zufliessen bis zur deutlichen, bleibenden Opalescenz.

Wenn V' die Anzahl Cubikcentimeter der verbrauchten Silberlösung bedeutet, so ergiebt sich die in den 20 ccm (= 0,2 g Substanz) enthaltene Menge Quecksilber, indem man die Differenz $V - V'$ (worin $V = 10$) zunächst corrigirt und zwar nach der Formel (1), S. 60, wenn die Differenz zwischen 0 und 5,5, nach Formel (2), wenn sie grösser als 5,5 ist, und dann diesen corrigirten Werth in die letzte Formel S. 58 einsetzt. Den Procentgehalt P an Quecksilber in der Substanz erhält man schliesslich aus der Proportion $0{,}2 : x = 100 : P$.

Hat man weniger als 1 g Substanz zur Verfügung, so behandelt man 0,2 g derselben mit einem Gemisch von 10 Tropfen Salzsäure und 5 Tropfen Salpetersäure, fügt die S. 61 angegebenen Mengen Wasser, Ammoniak, Cyankalium und Jodkalium hinzu und titrirt wie vorhin.

Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung der auf andere Weise so schwierig zu analysirenden Jodverbindungen des Quecksilbers. Handelt es sich um die Analyse des festen Jodids, so wägt man 0,4 g (wegen des hohen Moleculargewichtes) der Substanz ab und löst sie in 10 ccm der Cyankaliumlösung, fügt 10 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ Silbernitrat bis zur Opalescenz; wegen des Jodgehaltes der Substanz ist der Zusatz von Jodkalium überflüssig.

Die Methode, an reinem Quecksilberjodid erprobt, ergab folgendes Resultat: 0,4 g Substanz wurden, wie oben, in Lösung gebracht und 1,1 ccm $AgNO_3$ verbraucht:

$$a = (V - V') = 10 - 1{,}1 = 8{,}9.$$

Diese Zahl nach der Correcturformel (2) berichtigt, giebt 8,9 . 1,04 $- 0{,}45 = 8{,}806$; $x = 8{,}806 \frac{20}{1000}$; $0{,}4 : 8{,}806 \frac{20}{1000} = 100 : P$; $P = 44{,}03$ Proc. Hg statt 44,05 berechnet.

Liegt eine Lösung von Quecksilberjodid in einem Jodalkali vor, so nimmt man zur Titrirung ein Volumen derselben, welches nicht mehr als 0,4 g HgJ_2 enthält, und titrirt wie angegeben.

Quecksilberjodür behandelt man mit Königswasser und setzt Jodkalium erst im Augenblick der Titrirung hinzu.

Die Methode, giebt auch genaue Resultate bei Lösungen, welche nur 0,25 g und selbst noch weniger Quecksilberchlorid im Liter enthalten, da man grössere Volumen derselben zur Titrirung verwenden kann.

So lässt sich beispielsweise auch der Gehalt an Quecksilberchlorid in den Sublimatpapieren, deren Anwendung zur schnellen Bereitung einer antiseptischen Lösung sich immer mehr verbreitet, leicht ermitteln. Man schüttelt das Papier mit 250 ccm Wasser, lässt es einige Minuten mit demselben in Berührung, füllt zu 500 ccm auf und verwendet 100 bis 200 ccm Lösung zur Titrirung.

Eine andere Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Gehaltes im Sublimatpapier rührt von Evesque und Lahadie[1]) her. Man schüttelt das Papier mit warmem Wasser in einem Messkolben von 500 ccm, lässt erkalten und füllt zu 500 ccm auf. Man bringt einen Theil der Lösung in eine Bürette und lässt sie in 10 ccm einer Mischung tropfen, welche im Liter 4,9 g Jodkalium, 50 g krystallisirtes Magnesiumsulfat und 30 Tropfen Salzsäure enthält, bis ein bleibender rother Niederschlag auftritt, welcher das Ende der Reaction anzeigt. Nach der Gleichung $4\,KJ + HgCl_2 = HgJ_2, 2\,KJ + 2\,KCl$ besteht die

[1]) Arch. de Med. et de Pharm. milit. *1895*; Apoth.-Ztg. 10, 590.

Proportion 664,4 KJ : 271 $HgCl_2$ = 4,9 : x, woraus $x = 2$. Die angewandten 10 ccm entsprechen also 0,02 g $HgCl_2$. Das Magnesiumsulfat soll die Dissociation des Niederschlages verhüten.

Trennung des Quecksilbers von Silber, Blei etc.

Wie früher (S. 48) erwähnt, löst sich Quecksilbersulfid in Schwefelkalium, und besonders leicht, wenn letzteres freies fixes Alkali enthält. Die Sulfide des Silbers, Bleies, Wismuths und Kupfers sind dagegen gänzlich unlöslich, so dass Polstorff und Bülow[1]) auf dieses Verhalten eine quantitative Trennung des Quecksilbers von den genannten Metallen der Kupfergruppe gründen konnten. Nur Schwefelcadmium, welches mit Schwefelquecksilber eine sehr beständige Verbindung einzugehen scheint, kann weder durch die genannte Mischung noch durch Sieden mit mässig concentrirter Salpetersäure quantitativ getrennt werden.

Aus der Lösung in Kaliumsulfid und -hydroxyd wird das Schwefelquecksilber durch Chlorammonium wieder gefällt.

Waren neben den Sulfiden der Kupfergruppe auch die Sulfide von Antimon, Arsen und Zinn zugegen, so gehen dieselben mit dem Quecksilber in Lösung, und die beiden ersteren bleiben auch bei der Fällung des Quecksilbersulfids durch Chlorammonium gelöst; nur Zinnsulfid fällt zum Theil mit aus, während ein Theil des Quecksilbersulfids mit dem Reste des Zinnsulfids in Lösung bleibt. Das Verfahren gestattet also eine quantitative Trennung des Quecksilbers von Silber, Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon und Arsen, dagegen nicht von Cadmium und Zinn.

Man fällt die 250 bis 300 ccm betragende Lösung der Metalle, welche mit 15 bis 20 ccm 25 proc. Salzsäure versetzt ist, bei 90° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und wäscht die Sulfide mit etwas Salzsäure oder Salpetersäure enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser aus. Darauf spritzt man den Niederschlag in ein Becherglas, erwärmt mit etwas Wasser auf dem Wasserbade und setzt 20 bis 25 ccm einer Mischung von Kaliumsulfid und Aetzkali (deren Bereitung weiter unten angegeben ist) hinzu, verdünnt auf 250 bis 300 ccm, kocht auf und filtrirt. Das Filtrat wird zur Abscheidung des Schwefelquecksilbers mit Chlorammoniumlösung erwärmt, der filtrirte und ausgewaschene Niederschlag mit dem Filter bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure und Kaliumchlorat bis zur Entfärbung digerirt und danach auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Man filtrirt und fällt das Quecksilber als Sulfid, welches in bekannter Weise behandelt und gewogen wird.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 229, 292 (1891).

Die Schwefelkaliumlösung wird bereitet, indem man ein bestimmtes Volumen 15 proc. Kaliumhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, dazu ein gleiches Volumen derselben Lauge fügt und die Mischung nach mehrtägigem Stehen filtrirt. Die Chlorammoniumlösung wird durch Zusatz einer ganz geringen Menge von Schwefelammonium, längeres Stehen und Filtriren von einem etwaigen Eisengehalt befreit.

Während nach der vorhin beschriebenen Methode eine Trennung des Quecksilbers vom Cadmium nicht zu erreichen ist, gestattet das folgende, von Carl v. Uslar[1]) ausgearbeitete Verfahren eine quantitative Trennung des Quecksilbers von Silber, Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Arsen und Antimon, sowohl im Einzelnen, als auch bei Gegenwart sämmtlicher Metalle. Die Trennung von Zinn gelingt indess ebenso wenig wie nach dem vorigen Verfahren. Die Methode gründet sich auf Anwendung der zuerst von Rose zu diesem Zwecke vorgeschlagenen phosphorigen Säure, welche das Quecksilberchlorid in saurer Lösung zu Chlorür bezw. zu Metall reducirt. Das Reagens wird in bekannter Weise durch Zerfliessenlassen von Phosphor in feuchter Luft hergestellt, wobei man einen Syrup erhält, welcher neben phosphoriger, auch etwas Phosphor- und Unterphosphorsäure und, falls der Phosphor arsenhaltig war, auch etwas arsenige Säure enthält. Phosphor- und Unterphosphorsäure stören nicht, und die Menge der arsenigen Säure ist in der Regel so gering, dass sie selbst bei Trennungen von Arsen und Antimon nicht in betracht kommt. Verdünnt man die syrupförmige Säure mit dem vierfachen Gewicht Wasser, so erhält man eine ca. 20 proc. Säure, von welcher auf je 0,1 g Quecksilberchlorid etwa 5 ccm zu verwenden sind. Als allgemeine Punkte bei der Methode sind folgende zu beachten. Die Lösung beträgt zweckmässig ca. 150 ccm und wird nach dem Zusetzen der näher anzugebenden Säure, sowie der nöthigen Menge phosphoriger Säure unter öfterem Umrühren 5 bis 6 Stunden lang bei 40 bis 45° C. stehen gelassen. Es ist dieses Verfahren dem Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur, welches 10 bis 12 Stunden erfordert, auch deshalb vorzuziehen, weil sich in letzterem Falle leicht Phosphate und Phosphite der Metalle der Kupfergruppe ausscheiden. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit sehr schwacher Salzsäure, bezw. Salpetersäure (wenn mit letzterer angesäuert war) vollständig ausgewaschen. Das Filtrat versetzt man mit einigen Cubikcentimetern phosphoriger Säure und lässt es einige Stunden bei etwa 40° stehen. Bildet sich hierbei noch ein Niederschlag, so wird er in derselben Weise wie der Hauptniederschlag auf einem Filter gesammelt.

Das so erhaltene Quecksilberchlorür kann nicht als solches gewogen werden, einmal, weil es unter Umständen metallisches Quecksilber enthalten kann, und ferner, weil bei der Trennung von gewissen

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 391 (1895).

Metallen geringe Mengen derselben dem Niederschlage beigemengt sind, zu deren Entfernung die folgende Behandlung dient. Der Quecksilberniederschlag wird mit dem Filter, bezw. mit beiden Filtern, in einem Becherglase mit 0,5 g Kaliumchlorat und 25 ccm Salzsäure (von 25 Proc.) zusammengebracht und einige Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann nach Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Man filtrirt, wäscht die Papiermasse mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser aus und fällt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff. Der abfiltrirte Niederschlag wird von dem durchstossenen Filter mit heissem, Kaliumsulfid enthaltendem Wasser in das Becherglas zurückgespritzt und mit der Lösung von Kaliumsulfid und -hydroxyd (S. 64) digerirt. Ein hierbei ungelöst bleibender Rückstand kann nur von Blei oder Wismuth herrühren. Derselbe wird abfiltrirt und zur Hauptmenge der betreffenden Metalle gefügt. Das auf diese Weise von Beimengungen gereinigte Quecksilbersulfid wird aus seiner Lösung durch Erwärmen mit Chlorammonium gefällt, nochmals in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid gewogen. Nach erlangter Constanz des Gewichtes kann man sich von der Reinheit des Sulfids überzeugen, indem man dasselbe sammt dem Filter im tarirten Porcellantiegel verascht.

Was den Einfluss der vorhandenen Säuren und deren Menge betrifft, so hat der Verfasser festgestellt, dass bei Gegenwart von Salzsäure, namentlich grösseren Mengen (ca. 30 ccm 25 proc.) derselben, die Reduction theilweise bis zur Bildung von metallischem Quecksilber fortschreitet, während in Anwesenheit von Salpetersäure (20 ccm von 25 Proc.) reines Chlorür ausfällt. Letztere Säure ist daher, wo es möglich ist, vorzuziehen (in welchem Falle Quecksilber in der Form von Chlorid vorhanden sein muss), um so mehr, als bei der Reduction zu metallischem Quecksilber ein Verflüchtigen als solches wohl möglich ist.

Mit Bezug auf die speciellen Trennungen ist zu bemerken, dass die Trennung von Kupfer sowohl aus salzsaurer, als aus salpetersaurer Lösung sehr genau ist. Die Abscheidung des Quecksilberchlorürs ist nach fünf bis sechs Stunden vollständig; das Chlorür enthält kein Kupfer beigemengt.

Die Trennung von Cadmium, sowohl bei Anwesenheit von Salzsäure wie von Salpetersäure, ist ebenfalls nach fünf Stunden vollständig, und der Quecksilberniederschlag ist frei von Cadmium. Die letztere Prüfung kann nicht, wie bei den anderen Metallen der Gruppe, durch Behandeln mit Kaliumsulfid und -hydroxyd geschehen, weil (nach S. 63) diese Trennung nicht vollständig ist. Man löst daher den zu untersuchenden Niederschlag in Salzsäure und Kaliumchlorat, fällt mit Schwefelwasserstoff und prüft den Sulfidniederschlag durch Glühen im Porcellantiegel.

Die Trennung von Wismuth kann nur in salzsaurer Lösung geschehen, da in salpetersaurer zu niedrige Werthe für das Quecksilber

erhalten werden. Das vom Niederschlage getrennte Filtrat giebt, mit einer neuen Menge phosphoriger Säure versetzt, nach längerem Stehen noch eine geringe Abscheidung. Der abfiltrirte Chlorürniederschlag wird mit heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser (30 ccm auf 250 ccm Wasser) ausgewaschen; er hält aber geringe Mengen Wismuthverbindungen zurück, wovon er auf die oben beschriebene Weise befreit wird.

Bei der Trennung von Blei ist die salpetersaure Lösung vorzuziehen, da in salzsaurer etwas Bleichlorid mitgefällt wird, und in diesem Falle eine Reinigung durch Kaliumsulfid-hydroxyd erforderlich ist. Nach vierstündiger Einwirkung der phosphorigen Säure entsteht im Filtrat durch Digestion auf ferneren Zusatz der letzteren noch ein geringer Niederschlag.

Die Trennung des Quecksilbers vom Arsen verläuft sowohl in Salzsäure als Salpetersäure enthaltender Lösung glatt; die Abscheidung ist nach fünf bis sechs Stunden vollkommen und der Quecksilberniederschlag frei von Arsen.

Beim Antimon ist eine Nachprüfung des Filtrates auf Zusatz von etwas phosphoriger Säure zu empfehlen. Der Niederschlag enthält aber kein Antimon. Die Trennung gelingt in salzsäure- wie salpetersäurehaltiger Lösung gleich gut.

Bei Gegenwart von Zinn ist die Methode nicht brauchbar; die Quecksilberbestimmungen fallen in diesem Falle viel zu niedrig aus, weil Zinntetrachlorid lösend auf Quecksilberchlorür einwirkt.

Sind sämmtliche Metalle, ausser Zinn, zugegen, so gelingt die Trennung des Quecksilbers in salzsaurer Lösung vollständig innerhalb vier Stunden; es ist nur nöthig, den Quecksilberniederschlag zuerst mit concentrirter Salzsäure auszuwaschen, um ihn von Wismuth zu befreien, und darauf mit siedendem Wasser, um etwa abgeschiedenes Bleichlorid wieder zu lösen. Der Niederschlag muss, weil ihm dennoch stets Spuren von Blei und Wismuth beigemengt sind, in der (S. 65) beschriebenen Weise gereinigt werden.

Zur Trennung des Quecksilbers von Blei verdampft man die salpetersaure Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und filtrirt das Bleisulfat sofort ab, welches mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und, wie bekannt, gewogen wird. Im Filtrat kann das Quecksilber als Sulfid oder Chlorür bestimmt werden.

Man kann auch die verdünnte Lösung beider Metalle mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss versetzen, Cyankaliumlösung zufügen, einige Zeit erwärmen und das Bleicarbonat abfiltriren, welches nach dem Waschen mit Wasser in Salpetersäure gelöst und als Bleisulfat bestimmt wird. Aus der Cyankaliumlösung wird das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Jannasch [1]) giesst die salpetersaure Lösung der Metalle in eine Mischung von 25 bis 30 ccm concentrirtem Ammoniak, 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd (von 3 bis 4 Proc.) und 50 ccm Wasser und lässt unter öfterem Umrühren drei bis vier Stunden stehen. Das mit Wasser ausgewaschene Bleisuperhydroxyd wird auf dem Filter in einigen Cubikcentimetern verdünnter Salpetersäure, welcher man etwas Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt hat, gelöst und die Fällung wiederholt. Ueber die Weiterbehandlung des Bleiniederschlages vergl. S. 25.

Mit Hülfe der Elektrolyse lässt sich die Trennung und gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Blei ausführen, indem man zu 120 ccm der Lösung 20 bis 30 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,3 bis 1,4) setzt und mit einem Strome von $ND_{100} = 0,2$ bis 0,5 Amp. fällt. Da hier das Bleisuperoxyd auf der als Anode dienenden Platinscheibe sich absetzen muss, so können grössere Mengen von Blei nicht festhaftend abgeschieden werden [2]).

Trennung des Quecksilbers von Silber.

Die salpetersaure Lösung wird mit Natronlauge fast neutralisirt, dann mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des entstehenden Niederschlages versetzt und darauf mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und erwärmt. Das abgeschiedene Cyansilber wird gewaschen und bei 100° getrocknet.

Liegen die Sulfide des Quecksilbers und Silbers vor, so kann man dieselben durch Erhitzen im Chlorstrome trennen, wobei das Quecksilber sich als Chlorid in den Vorlagen verdichtet, in Sulfid übergeführt und als solches bestimmt werden kann.

Zur Trennung des Quecksilbers von Silber und Blei verfährt man, wie vorhin zur Abscheidung des Cyansilbers angegeben, und trennt im Filtrat Quecksilber und Blei nach einer der angeführten Methoden.

Man kann auch das Quecksilber als Chlorid im Chlorstrome verflüchtigen. Die zurückbleibenden Chloride von Blei und Silber reducirt man durch Glühen im Wasserstoffstrome zu Metall, wobei, um eine Verflüchtigung von Chlorblei zu vermeiden, die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden darf. Nach dem Auflösen der Metalle in Salpetersäure bewirkt man die Trennung, wie oben angegeben.

Quecksilbererze.

Wenn es sich bei der Analyse der Quecksilbererze (Zinnober, Fahlerze etc.) um blosse Bestimmung des Quecksilbers handelt, so wendet man in der Regel die Methode auf trockenem Wege an (S. 48). Von den Methoden auf nassem Wege empfiehlt sich diejenige, welche auf der Abscheidung des Metalls mittelst Reduction durch Zinnchlorür

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 995 (1895). — [2]) Classen, loc. cit.

beruht. War das Mineral in Königswasser gelöst worden, so verjagt man durch Abdampfen mit Salzsäure die Salpetersäure vollständig, fügt eine durch Auflösen von Zinn in Salzsäure erhaltene klare Lösung von Zinnchlorür im Ueberschuss hinzu und erhitzt zum Kochen. Nach dem Absetzen des Quecksilbers decantirt man die Flüssigkeit, vereinigt die Quecksilberkügelchen zu einer Kugel (S. 49) und verfährt zum Trocknen und Wägen nach S. 49.

Die directe Abscheidung des Quecksilbers mittelst Elektrolyse wurde S. 49 erwähnt.

Zur Bestimmung der im Zinnober neben Schwefelquecksilber vorkommenden Bestandtheile [Eisen, Mangan (Kupfer), Aluminium und Calcium] kann die Zersetzung sowohl auf nassem wie auf trockenem Wege geschehen. Nach dem ersteren Verfahren löst man in Königswasser, dampft mit Salzsäure zur Trockne und kocht die salzsaure Auflösung des Rückstandes mit schwefliger Säure, um das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren. Darauf fällt man mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Quecksilbersulfid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter. Da entweder in Folge unvollständiger Reduction oder aber durch überschüssige schweflige Säure dem Niederschlag wohl immer etwas Schwefel beigemengt sein wird, so muss der Niederschlag nach S. 48 gereinigt werden. Die vorstehende Trennung des Quecksilbers als Sulfid ist nur bei Abwesenheit von Kupfer thunlich, und man bestimmt alsdann die anderen Bestandtheile im Filtrate. Enthält das Mineral dagegen Kupfer, so würde Schwefelkupfer mitgefällt werden, welches sich vom Quecksilbersulfid nicht genau trennen lässt. In diesem Falle reducirt man besser die salzsaure Lösung durch phosphorige Säure und bestimmt das Quecksilber als Chlorür (S. 46 und 64). Im Filtrate wird Kupfer als Schwefelkupfer gefällt, und im Filtrate von diesem trennt man die übrigen Körper nach später anzugebenden Methoden.

Betreffs der Schwefelbestimmung im Zinnober s. „Schwefel".

Enthält der Zinnober grössere Mengen fremder Metallverbindungen, so ist die bei „Schwefel" beschriebene Zersetzung im Chlorstrome vorzuziehen, wobei das Quecksilber sich als Chlorid verflüchtigt und im Inhalt der Vorlage als Sulfid oder Chlorür bestimmt werden kann.

Jannasch[1]) zersetzt den Zinnober durch Glühen im Sauerstoffstrome. Das allgemeine Verfahren wird später unter „Schwefel" beschrieben werden. Man erhitzt 0,5 bis 0,75 g des fein zerriebenen Minerals (oder des künstlichen Zinnobers) in der vorher gewogenen Verbrennungsröhre in einem Strome von Sauerstoffgas, wobei man das sich an den kälteren Theilen des Apparates absetzende Quecksilber mit einer Flamme in die, verdünnte Salpetersäure enthaltenden, Vorlagen treibt. Man dampft den Inhalt der Vorlagen stark ein, löst etwa noch als Metall vorhandenes Quecksilber in Königswasser oder

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 129 (1896).

rauchender Salpetersäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne, um sämmtliche Salpetersäure zu verjagen. Den Rückstand löst man in ca. 100 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salzsäure und fällt die Schwefelsäure unter Anwendung eines möglichst geringen Ueberschusses von Chlorbaryum aus.

Nach Entfernung des letzteren fällt man das Quecksilber als Sulfid, indem man in die verdünnte, auf 70 bis 80° erwärmte Flüssigkeit eine halbe bis eine ganze Stunde lang Schwefelwasserstoff einleitet. Zur Entfernung von beigemengtem Schwefel wird das Quecksilbersulfid, wie S. 48 angegeben, mit Schwefelkohlenstoff behandelt.

War dem Zinnober nur Quarz beigemengt, so ergiebt die Zurückwägung des Verbrennungsrohres dessen Menge. Bei Anwesenheit anderer, nicht flüchtiger Substanzen (Eisen etc.) bringt man dieselben durch Erwärmen mit starker Salzsäure in Lösung und bestimmt deren Mengen nach später zu beschreibenden Methoden. Die Vortheile des beschriebenen Verbrennungsverfahrens treten besonders hervor, wenn der Zinnober (natürlicher oder künstlicher) stark mit Kieselsäure, Eisen und namentlich mit Kohle verunreinigt ist, da in letzterem Falle beim Auflösen Flüssigkeiten erhalten werden, welche schwierig zu filtriren sind.

Will man die Menge des beigemengten Kohlenstoffs bestimmen, so legt man anstatt der Vorlagen mit Salpetersäure zunächst eine mit Glaswolle gefüllte, zur Aufnahme des Quecksilbers dienende U-förmige Röhre vor, mit dieser verbindet man ein gerades, horizontal liegendes Rohr, dessen Beschickung zur Absorption der schwefligen Säure und Schwefelsäure dient und in folgender Weise hergerichtet wird. Man schiebt einen ca. 3 cm langen Glaswollebausch in die Röhre, schüttet auf denselben eine 1,5 cm hohe Schicht eines Gemisches aus gleichen Theilen Bleioxyd und Bleisuperoxyd und schliesst wieder mit Glaswolle ab, worauf man das Ganze zusammen schüttelt, um die Glaswolle mit Oxydstaub zu imprägniren. Die schweflige Säure wird von Bleisuperoxyd, die Schwefelsäure von Bleioxyd zurückgehalten. Zur Absorption des Wassers folgt ein Chlorcalciumrohr, und in dem an dieses sich anschliessenden, mit Natronkalk gefüllten Rohre wird die Kohlensäure absorbirt und gewogen. Letzteres ist zum Schutze gegen Kohlensäure und Feuchtigkeit der Luft mit einem zweiten, nicht gewogenen Natronkalkrohre verbunden. In dem nöthigenfalls zu wägenden Chlorcalciumrohre kann auch das bei der Verbrennung von etwa beigemengter organischer Substanz gebildete Wasser bestimmt werden. Letzteres darf aber nur mittelst Durchsaugens von kalter, trockener Luft in das Chlorcalcium übergeführt werden, da durch Erhitzen auch Quecksilberdampf mit übergetrieben würde.

Kupfer.

Qualitativer Nachweis.

Gelöste Kupferoxydsalze geben mit Ammoniak einen blauen Niederschlag eines basischen Salzes, welcher sich im Ueberschusse des Ammoniaks mit tiefblauer Farbe löst.

Ferrocyankalium erzeugt einen braunen Niederschlag von Ferrocyankupfer, oder, in sehr verdünnten Lösungen, eine braunviolette Färbung. In verdünnten Säuren ist der Niederschlag unlöslich, Alkalihydroxyde zersetzen ihn.

Jodkalium fällt aus Kupferoxydsalzen einen weissen Niederschlag von Kupferjodür, unter gleichzeitiger Abscheidung von Jod, welch letzteres die weisse Farbe des Jodürs verdeckt. Versetzt man aber die kupferhaltige Flüssigkeit vorher mit schwefliger Säure, so geht das freiwerdende Jod in Jodwasserstoffsäure über, und die weisse Farbe des Jodürs wird sichtbar.

Ein scharfes Reagens auf Kupfer bildet nach Endemann und Prochazka[1]) die concentrirte Bromwasserstoffsäure. Versetzt man eine verdünnte Lösung eines Kupfersalzes mit einem Ueberschusse concentrirter Bromwasserstoffsäure, so entsteht entweder sofort oder beim langsamen Verdunsten eine violette oder dunkel braunrothe Färbung, die um so stärker hervortritt, je mehr Wasser dem entstandenen Kupferbromid entzogen wird. Die Reaction ist so empfindlich, dass nach den Genannten noch 0,01 mg Kupfer eine deutliche Rosafärbung erzeugt, wenn man auf folgende Weise verfährt. Man bringt einen Tropfen Lösung, welche diese geringe Menge Kupfer enthält, auf ein Uhrglas, fügt einen Tropfen Bromwasserstoffsäure hinzu und lässt die Flüssigkeit in der Wärme bis auf einen Tropfen verdunsten, wobei alsdann die Rosafärbung deutlich erscheint. Letztere ist bei weitem deutlicher als die durch Ferrocyankalium hervorgebrachte Färbung. Von anderen Metallen wirkt nur Eisen, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, störend.

---

[1]) Journ. of the american chem. soc. 1, 525 (1880).

Die Empfindlichkeit dieser Reaction kann noch verschärft werden, wenn man nach Cresti[1]) folgendermaassen verfährt. Man bildet aus Zink- und Platindraht ein kleines galvanisches Element, welches man in die zu prüfende Lösung stellt und, falls das Platin sich nicht bald färbt, einige Stunden mit derselben in Berührung lässt. Danach wäscht man den Platindraht mit Wasser und setzt ihn feucht, selbst wenn er keine Kupferfarbe zeigt, eine ganz kurze Zeit der Wirkung von Bromwasserstoff- und Bromdämpfen aus, welche man durch Erhitzen einer geringen Menge Bromkalium mit concentrirter Schwefelsäure erzeugt. Der Kupferüberzug auf dem Platin färbt sich hierdurch tief violett. Die Farbe erscheint deutlicher, wenn man den Platindraht auf einem Stück Porcellan abstreicht. Woodcock hat auf die beschriebene Weise in 8 ccm einer, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit, welche in diesem Volumen 0,0000008 g Kupfer enthielt, nach Verlauf von 19 Stunden das Kupfer nachweisen können.

Denigès[2]) verwendet statt der fertig gebildeten Bromwasserstoffsäure ein unter Abkühlung bereitetes Gemisch von 2 ccm gesättigter Bromkaliumlösung mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure, zu welchem er nach erfolgter Mischung einige Tropfen der zu prüfenden Kupferlösung hinzufügt. In dieser Anordnung des Versuches kommt die Schwefelsäure gleichzeitig in ihrer Wirkung als wasserentziehendes Mittel auf das Kupferbromid zur Geltung. Die rothviolette Färbung schreibt dieser der Auflösung des entwässerten Kupferbromids im Ueberschusse des Bromkaliums zu. Sabatier[3]) wendet festes Bromkalium und eine concentrirte Lösung von Orthophosphorsäure an. In allen Fällen wird die charakteristische Farbe durch Verdünnen der Mischungen zerstört und geht in Hellblau über.

Qualitative Trennung des Kupfers von den vorhergehenden Metallen.

Von Silber trennt man Kupfer durch Abscheidung des ersteren als Chlorid, von Blei durch Abscheidung dieses Metalles als Sulfat; von Quecksilberoxyd, sowie von den genannten drei Metallen zugleich, indem man die durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelmetalle mit verdünnter Salpetersäure kocht, und im Filtrat vom Quecksilbersulfid Blei und Silber nach einander durch Schwefelsäure bezw. Salzsäure ausfällt. Das Kupfer erkennt man in der restirenden Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Ammoniak.

Zum Nachweis von Kupfer und Blei im Trinkwasser nach Guldensteeden Egeling[4]) sättigt man 250 ccm des mit Essig-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1099 (1877). — [2]) Compt. rend. 108, 568 (1889); Bull. soc. chim. [3], 11, 1025 (1894). — [3]) Rev. internat. des falsifications 7, 101; Compt. rend. 118, 980 (1894). — [4]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 8, 113 (1896).

säure angesäuerten Wassers mit Schwefelwasserstoff und schüttelt dasselbe darauf mit 0,5 g Talkpulver (Magnesiumsilicat), welches mit Salpetersäure ausgekocht wurde. Nach dem Absetzen des Talkes, welcher die geringsten Spuren von Schwefelblei und Schwefelkupfer mitgerissen hat, decantirt man die klare Flüssigkeit und filtrirt den Talk auf einem kleinen, entfetteten Wattepfropf ab. Man bringt die Sulfide durch Uebergiessen mit einigen Cubikcentimetern warmer Salpetersäure in Lösung, verdampft zur Trockne und prüft einen Theil des gelösten Rückstandes auf Kupfer, z. B. nach der Bromwasserstoffmethode; einen anderen Theil der Lösung versetzt man mit Kaliumchromat, oder, was vorzuziehen ist, man verdampft mit etwas Schwefelsäure, verdünnt, filtrirt, löst das Bleisulfat in Ammoniumacetat und prüft diese Lösung mit Kaliumchromat auf Blei.

Als bequeme Methode zur Auffindung von Spuren von Kupfer empfiehlt sich die elektrolytische Abscheidung. Kohn benutzt hierzu als Kathode eine Spirale von Platindraht, löst das abgeschiedene Metall in sehr wenig Salpetersäure und prüft mit Ferrocyankalium. 0,00005 g Kupfer lassen sich auf diese Weise noch erkennen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers.

Von den nicht-elektrolytischen Methoden ist die Bestimmung des Kupfers als Sulfür sowohl wegen ihrer Genauigkeit als auch wegen der Möglichkeit, das Kupfer von vielen anderen Metallen zu trennen, die gebräuchlichste. Enthält die Lösung freie Salz- oder Schwefelsäure, so ist es zweckmässig, dieselbe während des Einleitens von Schwefelwasserstoff bei einer der Siedehitze nahen Temperatur zu erhalten, weil hierdurch das gefällte Schwefelkupfer dichter wird und leichter ohne Oxydation ausgewaschen werden kann. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wird fortgesetzt, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit durch das Gas nicht mehr getrübt wird. Bei Anwesenheit von Salpetersäure, deren Menge jedoch nur eine geringe sein darf, fällt man bei gewöhnlicher Temperatur und erhitzt, nach vollständiger Sättigung, das Gefäss auf dem Wasserbade so lange, bis der Niederschlag sich in dichter Form abgesetzt hat. Dieser Punkt ist erreicht, wenn keine Gasblasen mehr aus dem Niederschlage aufsteigen. Man wäscht den Niederschlag ohne Unterbrechung auf dem Filter mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trocknet ihn. Das vom Niederschlage möglichst befreite Filter wird eingeäschert, die Asche zu dem in einem Rose'schen Tiegel befindlichen Niederschlage gefügt, etwas reines Schwefelpulver zugefügt und im Wasserstoffstrome erhitzt. Man erhitzt so lange mit mässiger Flamme, bis die blaue Farbe des verbrennenden Schwefels zwischen Tiegelrand und Deckel verschwunden ist, und schliesslich kurze Zeit zu gelinder Rothgluth. Der Zusatz von Schwefel hat den Zweck, diejenigen Antheile

des Niederschlages, welche während des Trocknens und bei der Einäscherung des Filters sich oxydirt haben, wieder in Schwefelkupfer zu verwandeln. Da aber das Sulfid beim Glühen in Wasserstoff die Hälfte seines Schwefels abgiebt, so genügt dieselbe, um diese Umwandlung zu bewirken, und man hat nach Oettel[1]) dann nur nöthig, etwas Schwefel zuzusetzen, wenn der zu glühende Niederschlag sehr gering ist.

Ueber die Art und Weise, den Sulfidniederschlag im Wasserstoffstrome zu glühen, hat R. Wegscheider[2]) eingehende Versuche angestellt und gefunden, dass, entgegen den früheren Vorschriften, den Tiegel stark bezw. über dem Gebläse zu glühen, die richtigsten Resultate erhalten werden, wenn nur zur schwachen Rothgluth erhitzt wird. Bei stärkerem Erhitzen wird, etwa gegen 800°, das Sulfür unter Bildung von Schwefelwasserstoff zu metallischem Kupfer reducirt, was sich durch theilweise Röthung der Substanz zu erkennen giebt. Ist dieser Fall eingetreten, so genügt ein wiederholtes gelindes Glühen in Wasserstoff auf Zusatz von etwas Schwefel, um das metallische Kupfer wieder in Sulfür zu verwandeln. Den Wasserstoff durch Schwefelwasserstoff zu ersetzen, ist unzweckmässig, da in Folge unvollständiger Zersetzung des Sulfids zu hohe Zahlen erhalten werden.

Fällt man eine neutrale oder schwach alkalische Kupferlösung durch überschüssiges Schwefelammonium, so bleibt etwas Kupfer gelöst. Dieser Uebelstand tritt nicht ein, wenn man nach Finkener[3]) zu einer stark ammoniakalischen Kupferlösung so viel Schwefelwasserstoff setzt, dass derselbe etwas mehr als ausreichend ist, um alles Kupfer zu fällen, aber nur einen kleinen Theil des Ammoniaks in Schwefelammonium überführen kann. Beim Erwärmen einer solchen Lösung auf dem Wasserbade ballt sich der Niederschlag in kurzer Zeit zusammen und lässt sich dann gut filtriren und mit ausgekochtem Wasser auswaschen. Grössere Mengen Kupfer fällt man durch Schwefelwasserstoffgas, kleinere durch Schwefelwasserstoffwasser.

Die Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer kann auch, ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, durch Natriumthiosulfat geschehen. Der gelbe Niederschlag, welcher sich beim Vermischen von Kupfersulfat- und Natriumthiosulfatlösung bildet, ist ein Doppelsalz von Kupferoxydul- und Natriumthiosulfat ($3\,Cu_2S_2O_3 + 2\,Na_2S_2O_3 + 8\,H_2O$). Die Kupferverbindung zerfällt leicht, besonders beim Erwärmen, in Kupfersulfür und Schwefelsäure: $Cu_2S_2O_3 + H_2O = Cu_2S + H_2SO_4$, und der auf diese Weise gebildete Niederschlag hat den Vorzug, dass er seiner dichten Beschaffenheit wegen sich leicht auswaschen lässt, ohne sich zu oxydiren. Die Fällung gelingt am besten

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 15 (1888). — [2]) Monatshefte f. Chem. 14, 315 (1893). — [3]) Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten, Berlin 7, 78 (1889).

in einer verdünnten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Sulfats, während grössere Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure einen unnützen Aufwand von Natriumthiosulfat erfordern würden. Man versetzt die kochende Lösung des Kupfersalzes mit einer Lösung von reinem Natriumthiosulfat, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, lässt absitzen und trennt das Kupfersulfür durch Filtration von der vom ausgeschiedenen Schwefel milchig getrübten Flüssigkeit, am besten, während dieselbe noch heiss ist, und wäscht mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag kann entweder wie der durch Schwefelwasserstoff erhaltene als Sulfür gewogen werden oder, wie Nissenson und B. Neumann [1]) vorschlagen, bis zum constanten Gewicht geglüht und als Kupferoxyd berechnet werden. Letztere Operation empfiehlt sich, wenn eine Muffel zu Gebote steht und mehrere Bestimmungen gleichzeitig auszuführen sind. Die Resultate kommen den durch Elektrolyse erhaltenen an Genauigkeit gleich.

Die Methode eignet sich vorzüglich zur gleichzeitigen Trennung des Kupfers von anderen Metallen, z. B. von Cadmium, ebenso von Blei; doch wird letzteres in der Regel vorher als Sulfat abgeschieden. Wismuth, welches allerdings seltener in Hüttenproducten und Legirungen vorkommt, fällt mit dem Kupfer aus. Zinn, Antimon und Arsen fallen in stark saurer Lösung nur zum Theil aus und zwar, wenn nach Abscheidung des Kupfers durch zu langes Kochen die schweflige Säure, welche die Sulfüre in Lösung hält, ausgetrieben ist. Zinn wird übrigens meist schon beim Lösen in Salpetersäure abgeschieden und entfernt sein. Bei einem Antimongehalte löst man die Probe in Salpetersäure, verdampft mit Schwefelsäure bis zum beginnenden Verflüchtigen derselben, verdünnt, filtrirt, setzt etwas Salzsäure zu und fällt mit Thiosulfat. Die Hauptmenge des Antimons ist alsdann durch die erste Filtration beseitigt und die geringen Spuren, welche mit dem Kupfersulfür ausfallen, verflüchtigen sich, ebenso wie Arsen, beim Glühen in der Muffel.

Zur Abscheidung des Kupfers als Kupferrhodanür versetzt man die neutrale oder möglichst schwach saure Lösung (freie Salpetersäure und Chlor dürfen nicht zugegen sein) mit überschüssiger schwefliger Säure und darauf mit Rhodankalium, so lange noch der weisse Niederschlag von Kupferrhodanür sich bildet, wobei ein Ueberschuss des Reagens zu vermeiden ist [2]). Wenn die Flüssigkeit über dem Niederschlage klar geworden ist, filtrirt man und wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag kann nun, entweder auf bei 105 bis 110° getrocknetem und gewogenem Filter bei dieser Temperatur getrocknet

---

[1]) Chem.-Ztg. 19, 1591 (1895). — [2]) Nach Crookes, Select Methods, wendet A. Guyard eine Lösung von gleichen Theilen von Rhodanammonium und saurem Ammoniumsulfit an, welche, vor Luft geschützt, monatelang sich unverändert aufbewahren lässt. Noch haltbarer erweist sich eine Lösung von gleichen Theilen der Kaliumsalze.

werden [$Cu_2(CNS)_2$], oder nach getrennter Veraschung des Filters im offenen Rose-Tiegel zuerst bis zur Zersetzung der Rhodanverbindung erhitzt und zuletzt mit Schwefel im Wasserstoffstrome in Kupfersulfür umgewandelt werden. Da die vollständige Entwässerung des Niederschlages nach Busse[1]) 12 Stunden dauert, so wird wohl in den meisten Fällen die Umwandlung in Sulfür vorzuziehen sein. Auch diese Abscheidung ist für später zu beschreibende Trennungen von Wichtigkeit.

Was die Bestimmung des Kupfers als Metall anlangt, so können, seit Ausbildung der elektrolytischen Methoden, die früher gebräuchlichen Abscheidungen (mittelst Zink, Cadmium etc.) wohl als veraltet bezeichnet werden. Dieselben dienen nur noch bei gewissen Titrirmethoden zur Trennung des Kupfers von störenden Bestandtheilen (S. 82, 84), sowie zu technischen Schnellmethoden. Nur eine Methode hat in neuerer Zeit, wegen ihrer Anwendbarkeit auf die Trennung des Kupfers von Cadmium und Zink, Bedeutung erlangt. Es ist dieses die von Mawrow und Muthmann[2]) benutzte Reaction der unterphosphorigen Säure auf Kupfersalze. Setzt man zu einer Kupfersulfatlösung eine Lösung von unterphosphoriger Säure, so bildet sich bei Temperaturen unter 60^0 ein gelbrother Niederschlag von Kupferwasserstoff, der beim stärkeren Erhitzen, unter Entwickelung von Wasserstoff, metallisches Kupfer hinterlässt. Chlor darf in der Flüssigkeit nicht zugegen sein und muss eventuell durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt werden, weil in diesem Falle das Kupfersalz zu Chlorür reducirt wird, welches von der unterphosphorigen Säure nicht mehr angegriffen wird. Man verdünnt die Lösung des Sulfats (oder auch des Nitrats, falls nicht viel freie Salpetersäure vorhanden ist), so weit mit Wasser, dass in 100 bis 200 ccm etwa 0,1 g Kupfer enthalten ist, fügt einige Cubikcentimeter unterphosphorige Säure hinzu und erwärmt, bis die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat. Das in Form eines schwammigen, krystallinischen, leicht auszuwaschenden Niederschlages abgeschiedene Kupfer wird auf gewogenem Filter oder im Gooch-Tiegel mit heissem Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 100^0 getrocknet.

Die unterphosphorige Säure lässt sich leicht herstellen durch Einwirkung von Barytwasser auf Phosphor und Zersetzung des Baryumhypophosphits durch Schwefelsäure. Man kann sich auch der käuflichen Säure bedienen, selbst wenn dieselbe Verunreinigungen wie gelösten Gyps, freie Schwefelsäure, enthält.

Elektrolytische Bestimmung des Kupfers.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers bildet den Ausgangspunkt für die heute in grossem Umfange angewandten Methoden der

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **17**, 55 (1878). — [2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **11**, 268 (1896).

Elektrolyse und hat von allen auch die meiste Bedeutung. Die Bestimmung selbst kann in den verschiedenartigsten Lösungen mit ziemlich gleichem Erfolge ausgeführt werden, so dass die Auswahl einer bestimmten Methode von den Vortheilen oder Bequemlichkeiten, welche dieselbe in jedem einzelnen Falle bietet, abhängen wird.

1. Abscheidung aus der sauren Lösung des Ammonium-Kupferoxalates. Man versetzt die Kupferlösung mit so viel einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumoxalat, dass der entstandene Niederschlag beim Erwärmen sich wieder löst, erwärmt auf 80° und elektrolysirt in einer Platinschale mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}5$ bis 1 Ampère bei einer Elektrodenspannung von 2,5 bis 3,2 Volt. Es hat sich nun gezeigt, dass das Kupfer in dichter Form und mit hellrother Farbe nur dann niedergeschlagen wird, wenn die Temperatur von 80° während der ganzen Versuchszeit eingehalten wird und wenn man die Lösung während der Zersetzung sauer hält. Zum Ansäuern wendet man eine in der Kälte gesättigte Oxalsäurelösung an, von welcher man aus einer Bürette ungefähr zehn Tropfen in der Minute auf das die Schale bedeckende Uhrglas fallen lässt, durch dessen Durchbohrung die Säure in die Schale eintritt.

Nur bei der Analyse kupferarmer Substanzen fügt man die Oxalsäure gleich von Beginn der Operation an hinzu, während man bei kupferreicheren Lösungen den Strom erst drei bis fünf Minuten lang ohne Säurezusatz einwirken lässt, damit nicht durch die Oxalsäure schwer lösliches Kupferoxalat ausgeschieden wird. Unter den oben erwähnten Bedingungen schlägt ein Strom von $ND_{100} = 1$ Ampère in etwa zwei Stunden ca. 0,25 g Kupfer quantitativ nieder, wovon man sich durch die Ferrocyankaliumreaction einer stark mit Salzsäure zu versetzenden Probe überzeugt. Nach beendigter Abscheidung giesst man die Lösung schnell aus der Schale, spült den Kupferbeschlag mit Wasser und Alkohol ab und trocknet im Luftbade bei 80 bis 90°. Das Auswaschen bei unterbrochenem Strome, sowie die kurze Dauer der Zersetzung sind Vorzüge dieses Verfahrens [1]).

2. Abscheidung aus salpetersaurer Lösung (Luckow). Man setzt zu der Lösung, welche kein Chlorid enthalten darf, 2 bis 3 Volumprocente concentrirte Salpetersäure und elektrolysirt bei einer Elektrodenspannung von 2,2 bis 2,5 Volt und einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}5$ bis 1 Ampère. Letztere Stärke ist aber nur zulässig, wenn ausser Kupfer kein anderes Metall in Lösung ist. Sind andere Metalle vorhanden, so muss auch die Menge der Salpetersäure bis auf 8 bis 10 Volumprocente verstärkt werden, welcher Procentsatz aber nie überschritten werden darf. Erwärmen der Lösung auf 50 bis 60° beschleunigt zwar die Abscheidung der Hauptkupfermenge, es ist jedoch nicht möglich, die letzten Reste von Kupfer bei dieser Temperatur

---

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl.

abzuscheiden. Die Endreaction wird mit Ammoniak oder genauer mit Schwefelwasserstoff ermittelt. Bei letzterer Reaction empfiehlt es sich, die Probe vor dem Zusatze des Schwefelwasserstoffs zum Sieden zu erhitzen und wieder abzukühlen, um die bei der Elektrolyse sich bildenden stark oxydirenden Verbindungen zu zerstören, welche anderenfalls den Schwefelwasserstoff zersetzen würden. Das Auswaschen des Niederschlages muss ohne Stromunterbrechung geschehen, wenigstens so lange, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach saure Reaction zeigt [1]). Die weitere Behandlung ist dieselbe wie unter 1.

Die Abscheidung des Kupfers in salpetersaurer Lösung hat den Vorzug, dass dieselbe auch bei einem Gehalte der Lösung an solchen Metallen stattfinden kann, welche bei Gegenwart von Salpetersäure nicht reducirt oder (wie Blei) als Superoxyd an der Anode abgeschieden werden. Zu den ersteren gehören Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Mangan, Zink. Andere Metalle dagegen, wie Antimon, Arsen, Quecksilber, Silber, Wismuth, können, besonders bei Anwendung stärkerer Ströme, in den Kupferniederschlag übergehen. Bei Anwesenheit derselben ist es daher zweckmässig, die Ausfällung mit einem Strome von 0,2 bis 0,3 Ampère unter Zusatz der oben erwähnten verstärkten Menge Salpetersäure während der Nacht vor sich gehen zu lassen. Der Niederschlag wird in diesem Falle besonders frei von Arsen und Antimon, den häufigen Begleitern des Kupfers, erhalten.

3. Die Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung ist weniger zu empfehlen, weil der Kupferniederschlag in der Regel missfarbig und häufig schwammförmig ausfällt. Hat man ein Interesse daran, die Salpetersäure auszuschliessen, z. B. um bei Trennungen die lästige Ueberführung der Nitrate in Sulfate zu vermeiden, so bietet, nach den von Engels [2]) in meinem Laboratorium angestellten Versuchen, der Zusatz von Hydroxylamin oder auch von Harnstoff ein Mittel, um auch in schwefelsaurer Lösung einen schön hellrothen, krystallinischen Niederschlag zu erhalten. Man erhält sehr genaue Resultate, wenn man 1 bis 1,7 g Kupfervitriol in 150 ccm Wasser auf Zusatz von 2 ccm concentrirter Schwefelsäure löst, ca. $\frac{1}{2}$ g schwefelsaures Hydroxylamin zufügt und einen Strom von ND_{100} = 0,08 bis 0,18 Amp. bei 1,1 bis 1,3 Volt Spannung während der

---

[1]) Es mag für technische Zwecke häufig gestattet sein, das zeitraubende Auswaschen bei geschlossenem Stromkreise dadurch zu umgehen, dass man die Lösung möglichst schnell aus der Schale ausgiesst, oder, bei Anwendung des Platinconus, diesen aus der Flüssigkeit herauszieht und in destillirtes Wasser taucht. Nach Versuchen Neumann's betrug unter den gewöhnlichen Arbeitsverhältnissen die Menge des in einer Viertelminute gelösten Kupfers nur 0,0004 g. Rüdorff versetzt die Lösung vor dem Oeffnen des Stromkreises mit Natriumacetat, wodurch die salpetersaure Lösung in essigsaure verwandelt und somit die Gefahr eines Verlustes durch Auflösen vermindert wird (vergl. auch S. 79). — [2]) Classen, Quant. Anal. durch Elektrolyse, 4. Aufl., 1897, S. 111.

Nacht einwirken lässt. Bei Anwendung von $ND_{100} = 1$ Amp. und Zusatz von 10 bis 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 1 g schwefelsaurem Hydroxylamin können Mengen von 0,3 bis 0,5 g Kupfer in $1^1/_2$ bis 2 Stunden niedergeschlagen werden.

Zusatz von Harnstoff wirkt noch günstiger. 1 g Kupfervitriol zu 150 ccm gelöst und mit 10 bis 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 1 g Harnstoff versetzt, so wird in ca. fünf Viertelstunden durch einen Strom von ca. 1 Amp. bei 2,7 bis 3,1 Volt Spannung und einer Temperatur von 60 bis 70° quantitativ zersetzt. Das Auswaschen kann bei Stromunterbrechung geschehen. Man thut gut, das Kupfer nach dem Wägen in Salpetersäure (1 : 10) aufzulösen und, wenn ein schwarzer Rückstand (Kohlenstoff und von der Anode gelöstes Platin) bleibt, denselben mit Wasser zu waschen und im Luftbade zu trocknen [1]), wonach man das Gewicht von Schale plus Rückstand bestimmt und dieses der Berechnung zu Grunde legt. Bei einem Strome von $ND_{100} = 0,2$ Amp. dauert die Fällung von 0,3 bis 0,4 g Kupfer $3^1/_2$ bis 4 Stunden. In diesem Falle fügt man zu 150 ccm Lösung nur 5 ccm concentrirte Schwefelsäure. Die Resultate fallen ebenso genau aus.

Die Abscheidung des Kupfers kann aber auch aus schwefelsaurer Lösung in dichter Form erhalten werden, wenn man sich der neuerdings von Paweck (s. „Zink") und Winkler vorgeschlagenen Kathoden aus Drahtnetz bedient. Die von Winkler [2]) angegebene Form der Kathode ist in Fig. 6 dargestellt; sie besteht aus Platindrahtgewebe, welches bei 0,12 mm Drahtstärke 250 Maschen pro Quadratcentimeter besitzt und zu einem Cylinder von 3,5 cm Durchmesser und 5,5 cm Höhe zusammengerollt ist. Am oberen und unteren Rande ist das Gewebe zur Verstärkung umgefalzt. Man kann den Cylinder auch mit einem dem angenieteten Drahte gegenüberliegenden und parallelen, zum Einführen der Anode dienenden Schlitz versehen, wodurch die Festigkeit des Cylinders indessen leidet. Das Gewicht der Kathode beträgt 13 bis 15 g. Zur annähernden Berechnung der Drahtoberfläche kann man sich der Formel $S = \pi d 2 \sqrt{n} l b$ bedienen, worin d den Durchmesser des Drahtes, n die Anzahl der Maschen pro Quadratcentimeter, l die Länge und b die Breite (Höhe des Cylinders) des angewandten Stückes Drahtgewebe bedeutet.

Die Stromdichte ND_{100} ergiebt sich aus der Proportion:

$$S : I = 100 : ND_{100},$$

wo I die Intensität des Stromes bedeutet.

Die Vorzüge dieser Form der Elektrode, gegenüber den aus Blech gebildeten cylinderförmigen oder conischen Kathoden, bestehen

---

[1]) Das übliche Verfahren, die Trocknung durch Ausspülen mit Alkohol zu beschleunigen, ist hier nicht rathsam, weil dadurch der schwarze Anflug sich vom Platin ablöst. Denselben schwarzen Rückstand trifft man zuweilen beim Auflösen anderer elektrolytischer Niederschläge und man verfährt alsdann, wie angegeben. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2192 (1899).

darin, dass die Stromdichte an der äusseren und inneren Seite des Cylinders eine fast gleichmässige ist, während bei Blech die Stromdichte auf der äusseren Oberfläche bedeutend geringer ist als auf der inneren. Man ist daher bei der Verwendung von Kathoden aus Blech an die Einhaltung einer bestimmten Stromdichte gebunden, um einen aussen und innen festhaftenden Metallüberzug zu erzeugen. Bei Anwendung von Drahtgewebe fällt die letztere Einschränkung fort; denn, da die Ablagerung sich mit grösster Gleichmässigkeit rings um den Kathodendraht vollzieht, so ist keine Neigung zum Abblättern vorhanden, und man kann mit erheblich grösserer Stromdichte und somit auch weit schneller arbeiten. Die Dauer einer Abscheidung beträgt nach Winkler nur den vierten Theil der sonst üblichen Zeit. Dieselbe Kathode soll sich mit Vortheil zur Fällung von Silber, Nickel, Kobalt, Zink und Antimon eignen, was indessen noch nicht festgestellt ist.

Fig. 6.

— +

Dass man, wie Brunck[1]) angiebt, cylindrische Blech- oder Drahtnetzelektroden aus sauren Lösungen herausziehen kann, ohne dass eine Einwirkung der Säure auf das ausgeschiedene Metall stattfindet, ist nach den im Laboratorium des Verfassers gemachten Erfahrungen durchaus unrichtig [vergl. S. 77 1)]. Brunck hebt als weiteren Vorzug der Drahtnetzelektroden hervor, dass man ein ganzes Laboratorium mit denselben ausstatten könne für den Preis einer einzigen geräumigen Platinschale. Nun kostet aber eine Elektrode, von Siebert in Hanau nach Winkler's Angaben hergestellt, rund 53 Mark!

4. Abscheidung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung. Salzsaure Kupferlösungen, oder solche, welche Chloride enthalten, eignen sich zur elektrolytischen Bestimmung nicht, weil das Kupfer meist schwammförmig ausfällt; ausserdem werden die Platinelektroden mehr oder weniger von frei werdendem Chlor angegriffen. Solche Lösungen lassen sich elektrolysiren, wenn man sie in ammoniakalische verwandelt. Damit aber das Kupfer in dichter Form abgeschieden werde, ist es nach Rüdorff[2]) nöthig, der Lösung Ammoniumnitrat zuzusetzen. Zur Ausführung der Methode versetzt man die Kupferlösung mit Ammoniak in geringem Ueberschusse, so dass der entstandene Niederschlag sich wieder löst, fügt dann noch 20 bis

[1]) Chem.-Ztg. 24, 57 (1900). — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 3050 (1888).

25 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,96) auf 0,5 g Cu (oder 30 bis 35 ccm, wenn bis 1 g Cu vorhanden ist) hinzu, bringt die Lösung auf circa 100 ccm, löst darin 3 bis 4 g Ammoniumnitrat und fällt mit einem Strome von $ND_{100} = 2$ Amp. Das Auswaschen geschieht bei geschlossenem Stromkreise, oder auch, indem man die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure ansäuert, die Schale bis zum Ueberfliessen mit Wasser anfüllt, und dann einfach durch Ausgiessen entleert, worauf man dieselbe wie gewöhnlich weiter behandelt.

Die Methode hat gewisse Vorzüge vor der Fällung in saurer Lösung, welche darin bestehen, dass das Kupfer als Chlorverbindung, bezw. in Gegenwart von Chloriden direct gefällt werden kann, dass das Ende der Fällung durch Verschwinden der blauen Farbe leicht zu erkennen ist, und dass bei reinen Kupferlösungen die Dauer der Operation eine sehr kurze ist; es kann z. B. 1,5 g Kupfer mit 1,7 Amp. in zwei Stunden gefällt werden. Handelt es sich dagegen um Abscheidung des Kupfers in Gegenwart von anderen Metallen oder von Metalloiden, so fällt der zuletzt erwähnte Vortheil fort; denn in diesem Falle darf die Stromdichte nur 0,07 bis 0,27 Amp. pro Quadratdecimeter betragen [1]). Was nun den Einfluss der fremden Bestandtheile auf die Genauigkeit der Resultate anlangt, so geht aus den Versuchen von Drossbach [2]), sowie aus denen von Oettel [3]) hervor, dass Quecksilber und Cadmium zum Theil mit ausgefällt werden. Die Trennung von Nickel giebt befriedigende Resultate, wenn der Strom bald nach der Ausfällung des Kupfers unterbrochen wird. Blei und Wismuth stören nach Oettel ebenfalls. Dagegen ist die Trennung von Zink, Arsen und von kleinen Mengen Antimon genau. Bedingung ist ferner, dass nicht zu viel freies Ammoniak vorhanden ist; ist zu wenig Ammoniak zugegen, so bildet sich an der positiven Elektrode eine braune Abscheidung, welche leicht abfällt und auf dem metallischen Kupfer schwarze Flecken erzeugt. Grössere Mengen Ammoniumnitrat wirken nur günstig. Der Gehalt der Lösung an Kupfer darf aber nach Oettel 0,8 g in 100 ccm nicht übersteigen. Als Kathode wendet Oettel eine Mantelelektrode an, welche er vollständig in die Lösung eintauchen lässt, weil sich sonst am oberen Rande durch Verdunsten von Ammoniak ein fest haftender Ring von Kupferoxyd bildet.

Eine Kupferlösung, welche Arsen und Antimon enthält (z. B. Rohkupfer) kann nach Head [4]) auf folgende Weise von diesen Verunreinigungen befreit werden, so dass bei der Elektrolyse der Lösung ein reiner Kupferniederschlag erzielt wird. Man verdampft die Lösung fast zur Trockne, versetzt mit 10 ccm Brom, in welchem 2 g Schwefel aufgelöst wurden, und verdampft bis zur Teigconsistenz, fügt dann noch 20 ccm reines Brom hinzu und erhitzt, bis alles Antimonbromid

---

[1]) Oettel, Chem.-Ztg. 18, 879 (1894). — [2]) Ibid. 16, 819 (1892). — [3]) Loc. cit. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 57, 139 (1898).

als weisser Rauch verjagt und der Rückstand trocken und hellgrau geworden ist. Die Schale muss so lange, als Verlust durch Verspritzen entstehen kann, bedeckt gehalten, und das Kupferbromid nicht zu stark erhitzt werden, weil sonst ebenfalls Verluste entstehen können. Der Rückstand in der Schale enthält nur noch Spuren von Antimon und ist nach der Umwandlung in Sulfat zur Elektrolyse geeignet.

Maassanalytische Bestimmung des Kupfers.

Die zahlreichen Titrirmethoden für Kupfer lassen alle mehr oder weniger zu wünschen übrig, und es sind nur wenige, welche in der Praxis Verwendung finden.

1. Die Cyanidmethode beruht auf der Entfärbung der blauen ammoniakalischen Kupferoxydlösung durch eine gemessene Cyankaliumlösung, welche eintritt, sobald das Kupferoxydammoniumsalz in Kupfercyanür verwandelt ist. Diese Methode ist einfach und empfiehlt sich durch ihre Bequemlichkeit da, wo es nur auf annähernd genaue Resultate ankommt. Das zur Hervorbringung der Endreaction erforderliche Volumen Cyankaliumlösung hängt nämlich nicht allein von der Menge des vorhandenen Kupfers ab, sondern es wird auch beeinflusst durch die Menge des vorhandenen Ammoniaks und der Ammoniumsalze. Aus diesem Grunde ist es nöthig, dass bei der Titerstellung des Cyankaliums, welche in der Weise ausgeführt wird, dass man die Lösung des letzteren zu einer ammoniakalischen Lösung von bekanntem Kupfergehalte bis zur Entfärbung laufen lässt, genau, oder wenigstens annähernd, dieselben Mengen von Ammoniak und Ammoniumsalzen sich in Lösung befinden, wie bei der Bestimmung selbst. Diese Bedingung ist aber bei Kupferlösungen, welche oft eine umständliche Vorbereitung erfahren haben, schwer oder gar nicht zu erfüllen, und man kann zufriedenstellende Resultate nur dann erwarten, wenn man in ähnlicher Weise verfährt, wie Steinbeck[1]) angegeben hat, wenn man nämlich das Kupfer aus seiner Lösung zuerst in metallischem Zustande ausfällt, dasselbe dann in bestimmten Mengen Salpetersäure und Ammoniak auflöst, und die Cyankaliumlösung auf eine Lösung von reinem Kupfer einstellt, welche mit denselben Mengen der Lösungsmittel hergestellt ist und annähernd auch dieselbe Menge Kupfer enthält, wie die zu titrirende Lösung. In der nachfolgend beschriebenen Weise hat denn auch die Methode Steinbeck's neben dem elektrolytischen Verfahren u. a. Anwendung in Mansfeld zur Werthbestimmung der dortigen Kupferschiefer gefunden.

Man übergiesst 5 g des fein gepulverten Kupferschiefers mit 40 bis 50 ccm roher Salzsäure (spec. Gewicht 1,16) und fügt dann 6 ccm Salpetersäure (hergestellt aus gleichen Volumen Wasser in reiner Salpetersäure

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 8 (1869).

vom spec. Gewicht 1,2) hinzu, erwärmt zuerst eine halbe Stunde auf dem Sandbade und erhitzt schliesslich 10 bis 15 Minuten lang zum Kochen. Hierdurch gehen alle in dem Erz enthaltenen Metalle (Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Mangan, Kobalt) als Chloride in Lösung, und der abfiltrirte unlösliche Rückstand von Sand und Schiefer enthält, wenn überhaupt, nur unbedeutende Spuren von Kupfer. Die Lösung ist gleichzeitig frei von Salpetersäure, was für die nun folgende Ausfällung des Kupfers von Wichtigkeit ist. Letztere wird gleich bei der Filtration eingeleitet, indem man das Filtrat in ein Glas laufen lässt, in welches man eine an einem Stück Platinblech befestigte Zink- (oder besser Cadmium-)stange gestellt hat. Dulin[1]) wendet Aluminium zur Ausfällung des Kupfers an. Nachdem die Reduction beendet ist, was $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde dauert, und wovon man sich durch Versetzen einer Probe mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff vergewissert, wird das überschüssige Zink entfernt, der Kupferschwamm mit gewöhnlichem Wasser ausgewaschen und unter Erwärmen in 8 ccm Salpetersäure von obiger Concentration gelöst. Die Lösung lässt man abkühlen und versetzt sie erst unmittelbar vor der Titrirung mit 10 ccm Ammoniak (durch Mischen von 1 Volum Ammoniak vom spec. Gewicht 0,93 mit 2 Volum Wasser erhalten). Da die Mansfelder Erze in der Regel weniger als 6 Proc. Kupfer enthalten, so genügen 8 ccm Salpetersäure zur Lösung des ausgeschiedenen Kupfers. Beträgt der Kupfergehalt aber über 6 Proc., was sich mit einiger Uebung aus dem Volumen des reducirten Metalles schliessen lässt, so löst man in 16 ccm Säure, verdünnt aber diese Lösung auf 100 ccm und fügt zur Hälfte dieses Volumens die 10 ccm Ammoniak, um das normale Verhältniss von Ammoniak und dessen Nitrat wieder herzustellen. Die geringe Menge Bleihydroxyd, aus dem Erz oder dem angewandten Zink herrührend, kann die blaue Lösung etwas trüben, stört aber die Erkennung der Endreaction beim Titriren mit Cyankaliumlösung nicht. Letztere wird so eingestellt, dass 1 ccm derselben genau 0,005 g Kupfer entspricht, so dass man die Anzahl Cubikcentimeter des verbrauchten Cyankaliums nur mit 0,1, bezw. mit 0,2 zu multipliciren hat, um den Kupfergehalt in Procenten ausgedrückt zu erhalten.

Was nun den Einfluss, den verschiedene Mengen von Ammoniak und Ammoniumnitrat auf das Resultat ausüben, anlangt, so hat Steinbeck gezeigt, dass weder die Fehler, welche man in der Abmessung dieser Mengen machen kann, noch die Verschiebung des Verhältnisses zwischen freiem und gebundenem Ammoniak, welche aus dem verschiedenen Kupfergehalt der angewandten 5 g des Erzes herrührt, eine nennenswerthe Bedeutung haben. Dagegen wirken grössere Mengen von Ammoniumsalzen, namentlich Carbonat, Sulfat und vor allem Chlorid sehr störend. Dass geringe Mengen von Blei unschädlich sind,

[1]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 17, 346 (1895); vergl. auch S. 84.

wurde schon erwähnt. Dasselbe gilt vom Zink, weshalb beim Auswaschen des reducirten Kupfers die Zinklösung möglichst zu entfernen ist. Die Titrirung muss stets bei gewöhnlicher Temperatur geschehen.

Nach Ellis [1]) wirkt die Gegenwart von Zink erst störend, wenn mehr als 4 Proc. von demselben vorhanden ist.

2. Kupfertitrirung mit Thiosulfat. Diese Methode empfiehlt sich besonders zur Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer und beruht auf der Titrirung der Jodmenge, welche frei wird, wenn man ein Kupferoxydsalz mit Jodkalium versetzt, $2 CuSO_4 + 4 KJ = Cu_2 J_2 + 2 J + 2 K_2 SO_4$. Man bringt die Kupferlösung, welche neutral oder mit Schwefelsäure schwach angesäuert sein kann, in eine Stöpselflasche, versetzt mit einem Ueberschuss von Jodkaliumlösung und schüttelt. Es bildet sich unlösliches Kupferjodür, und das frei werdende Jod bleibt im überschüssigen Jodkalium gelöst. Man verwendet auf 10 ccm einer Kupferlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 g Kupferoxyd enthalten ist, 10 ccm 10 proc. Jodkaliumlösung. Zur Titrirung des freien Jods benutzt man eine Natriumthiosulfatlösung, deren Wirkungswerth gegen reines Jod festgestellt wurde, und eine Stärkelösung als Indicator. Wie aus der Formel ersichtlich, liegt der Berechnung die Thatsache zu Grunde, dass zwei Atome des ausgeschiedenen Jods zwei Atomen Kupfer entsprechen. — Eisenoxydsalze und sonstige auf Jodkalium zersetzend wirkende Substanzen, sowie freie Salpetersäure, freie Salzsäure dürfen nicht zugegen sein. Vorhandene freie Salpetersäure durch Ammoniak abzustumpfen und die Lösung mit Salzsäure anzusäuern, ist nicht statthaft, weil eine mit Salzsäure versetzte Ammoniumnitratlösung ebenfalls aus Jodkalium Jod abscheidet. Die im folgenden beschriebene Methode zeigt, wie letzterem Uebelstand abgeholfen und wie das Verfahren zur Analyse von reichen Kupfererzen oder Hüttenproducten verwendet werden kann.

Die Jodidmethode findet namentlich in England und in Amerika ausgedehnte Anwendung. Bei der Anwendung der Methode auf Kupfererze hat Low [2]) dieselbe in der Weise modificirt, dass er das Kupfer zuerst aus der Lösung des Erzes als Metall ausfällt, dieses in Salpetersäure löst, mit Ammoniak übersättigt, mit Essigsäure ansäuert und in dieser Lösung die Titrirung vornimmt. Die Titerstellung des Thiosulfats geschieht in einer auf dieselbe Art hergestellten Lösung von chemisch reinem Kupfer. Die Einstellung auf reines Jod wird hierbei vermieden. Man verfährt in folgender Weise.

I. Titerstellung des Thiosulfats.

Ungefähr 38 g Natriumthiosulfat werden gelöst und auf 1 Liter verdünnt, ca. 0,2 g chemisch reines Kupfer wird in einem Kolben

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industry 8, 686 (1889). — [2]) Eng. and min. Journ. *1895*, p. 124.

von etwa 250 ccm Inhalt in 4 ccm concentrirter Salpetersäure gelöst und die Lösung bis auf etwa 1 bis 2 ccm verdampft, was am besten durch Schwenken des Kolbens über freier Flamme geschieht und nicht so weit getrieben werden darf, dass sich basisches Salz oder gar Kupferoxyd abscheidet. Das Nitrat löst man in 5 ccm Wasser und versetzt es mit 5 ccm concentrirtem Ammoniak, wobei eine klare, stark alkalische Lösung entstehen muss. Darauf erhitzt man ungefähr eine Minute lang zum Sieden. Auf letztere Operation legt Low einen grossen Werth, weil nur unter diesen Umständen die gesammte Salpetersäure sich mit Ammoniak verbindet, während eine in der Kälte mit Ammoniak übersättigte Kupfernitratlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure sich gegen Jodkalium so verhält, als enthielte sie noch Kupfernitrat als solches, oder freie Salpetersäure. Nach dem Abkühlen der Lösung fügt man 6 ccm Eisessig hinzu, verdünnt mit 40 ccm Wasser und löst unter Umschwenken ca. 3 g Jodkalium darin auf. Zu der vom ausgeschiedenen Jod braun gefärbten Flüssigkeit setzt man nun sofort die Thiosulfatlösung, bis die braune Farbe eben noch sichtbar ist, und titrirt schliesslich auf Zusatz von Stärkelösung bis zur Endreaction. Als solche betrachtet man den Punkt, bei welchem der erste entschiedene Farbenumschlag stattfindet, worauf die Lösung gewöhnlich nach ganz kurzem Stehen sich gänzlich entfärbt. Aus der Zahl der für 0,2 g Kupfer verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfat wird sich ergeben, dass 1 ccm ungefähr 0,01 g Cu entspricht. Nach den Erfahrungen des Verfassers hält sich die Thiosulfatlösung unverändert einen Monat und länger.

II. Analyse der Erze.

Man behandelt 1 g des Erzes in einem Viertelliterkolben mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure in der Siedehitze und dampft bis beinahe oder ganz zur Trockne ein. Darauf fügt man 10 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, kocht wieder 2 bis 3 Minuten lang und erhitzt schliesslich auf Zusatz von 10 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 10 ccm Wasser, kocht, filtrirt das Unlösliche (unter anderem Bleisulfat) ab und wäscht mit heissem Wasser aus, wobei man Sorge trägt, dass das Gesammtvolumen der Lösung nicht mehr als 75 ccm beträgt. Auf den Boden des Becherglases legt man ein an den Enden umgebogenes Aluminiumblech und erhitzt 6 oder 7 Minuten lang zu lebhaftem Sieden, wonach alles Kupfer abgeschieden sein wird. Betrug das Volumen der Lösung dagegen mehr als 75 ccm, so muss, wegen der grösseren Verdünnung der Schwefelsäure und der schwächeren Einwirkung derselben auf das Aluminium, länger gekocht werden. Man bringt nun die Flüssigkeit und das Kupfer — letzteres mit Hülfe von heissem Wasser möglichst vollständig — in den Kolben zurück, lässt

absetzen, decantirt durch ein kleines Filter und wäscht zwei- bis dreimal mit heissem Wasser aus, wobei man die Waschwasser durch dasselbe Filter giesst. Die geringen Mengen von Kupfer, welche bei dem Decantiren sich auf dem Filter angesammelt haben, löst man durch tropfenweises Aufgiessen von 3 bis 4 ccm concentrirter Salpetersäure und lässt letztere in das Becherglas laufen, in welchem sich das Aluminium nebst diesem anhaftende Theilchen von Kupfer befinden. Man wäscht mit möglichst wenig heissem Wasser nach und bringt endlich die Flüssigkeit in den Kolben. Nachdem das Kupfer in der Wärme gelöst ist, fügt man ungefähr 0,5 g Kaliumchlorat hinzu, um etwa vorhandenes Arsen zu Arsensäure zu oxydiren. Schliesslich concentrirt man die Lösung unter Kochen bis auf das Volumen von 1 bis 2 ccm unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei der Titerstellung angegeben ist, und beendigt die Titrirung genau in derselben Weise, wie dort vorgeschrieben wurde.

Ein zu grosser Ueberschuss von Jodkalium ist zu vermeiden; die Rechnung zeigt, dass bei einer Einwage von 1 g Erz 3 g Jodkalium für einen Gehalt von 50 Proc. Kupfer genügen. Bei reicheren Erzen nimmt man besser 5 g. Die gefärbten Jodide von Blei und Wismuth machen, wenn sie in grösserer Menge anwesend sind, die Endreaction nur so lange unsicher, als noch keine Stärke zugefügt ist. Sonst beeinträchtigen sie die Genauigkeit des Resultats ebenso wenig wie Arsen, falls letzteres, wie angegeben, oxydirt wurde. Das Wiedererscheinen der blauen Farbe nach einigem Stehen ist von keinem Belang.

Low[1]) hat später die Umwandlung der salpetersauren Kupferlösung in essigsaure in etwas anderer Weise ausgeführt. Die abgewogene Menge von 0,2 g Kupfer (sowie das ausgefällte Kupfer) wird in 5 ccm einer Mischung von gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) und Wasser gelöst und die Lösung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe erhitzt. Nachdem man den Kolben von der Flamme entfernt hat, fügt man 6 bis 7 g krystallisirtes Zinkacetat und 15 ccm Wasser hinzu, erhitzt einen Augenblick zum Sieden, kühlt auf gewöhnliche Temperatur ab und verdünnt auf ca. 50 ccm. Die übrigen Operationen erfolgen nach den oben gegebenen Vorschriften. Um dieselben bei der eigentlichen Titrirung zu beschleunigen, wägt man nur 0,5 g Erz ein, wobei man die zur Anwendung kommenden Säuremengen entsprechend auf die Hälfte reducirt, mit dem Unterschied, dass man die schwefelsauren Salze in 20 ccm Wasser in der Siedehitze löst. Der bequemeren Rechnung wegen löst man nur ca. 19 g Natriumthiosulfat statt 38 zu 1 Liter auf.

Die von Low als Belege angeführten Zahlen stehen den durch Elektrolyse erhaltenen nicht nach. Die Methode verdient also jedenfalls eine Empfehlung da, wo elektrolytische Einrichtungen nicht

---

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. *1896.*

zur Verfügung stehen. In diesem Sinne haben auch schon Lobry de Bruyn und van Leent[1]) die Jodidmethode empfohlen.

In einer etwas geänderten Ausführung wird die Jodidmethode ferner von Willenz[2]) zur Analyse kupferhaltiger Pyrite und anderer Mineralien, mit höchstens 6 Proc. Kupfer, empfohlen. Man befeuchtet 10 g des Erzes mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), oxydirt mit 20 bis 30 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und kocht die Lösung zur vollständigen Umwandlung der Nitrate mit 3 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Lösung auf $^1/_2$ Liter, filtrirt einen Theil ab und fällt in 100 ccm des Filtrats nach vorherigem Zusatz von Schwefelsäure, in der Siedehitze mit Natriumthiosulfat die Sulfide von Kupfer, Zinn, Arsen und Antimon aus. Den ausgewaschenen Niederschlag röstet man im Porcellantiegel, löst den Rückstand in einem Gemisch gleicher Theile Wasser und Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und kocht, bis die rothen Dämpfe vollständig verschwunden sind. Darauf wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit 5 bis 6 ccm Essigsäure übersättigt, mit 10 ccm Jodkaliumlösung versetzt und nach zwei Minuten mit Natriumthiosulfat titrirt.

3. Kupfertitrirung mittelst Rhodanammonium. Diese Methode ist eine von Volhard[3]) selbst angegebene erweiterte Anwendung seiner S. 9 beschriebenen Silbertitrirmethode und beruht auf der Ausfällung des Kupfers in Gegenwart von schwefliger Säure durch Rhodanammonium (S. 74) im Ueberschuss und Zurückmessung dieses Ueberschusses durch Silberlösung.

Als Rhodanlösung dient dieselbe Lösung von Rhodanammonium, welche bei Silber (S. 9) beschrieben wurde.

Die Silberlösung stellt man dar, indem man 10,8 g chemisch reines Silber in einem Literkolben in 160 bis 200 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) auflöst, die salpetrige Säure verjagt und auf 1000 ccm verdünnt. Zur Titerstellung der Rhodanlösung misst man 50 ccm Silberlösung ab, verdünnt dieselben auf etwa 150 ccm und setzt 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun hinzu. Darauf lässt man die Rhodanlösung aus der Bürette hinzufliessen, bis bleibende Röthung eintritt. Man corrigirt die Rhodanlösung in der Art, dass 1 ccm derselben genau 1 ccm Silberlösung entspricht. Es entspricht alsdann 1 ccm der Rhodanlösung 0,00634 g Kupfer.

Um nun eine Kupfertitrirung auszuführen, entfernt man aus der schwefelsauren oder salpetersauren Auflösung des Kupfersalzes zunächst den Säureüberschuss durch Abdampfen. Ist nur wenig überschüssige Säure vorhanden, so kann man dieselbe auch mit chlorfreiem Natriumcarbonat so weit neutralisiren, bis durch Abscheidung von basischem Kupfersalz eine bleibende Trübung entsteht (welche sich in der nachher

---

[1]) Recueil des travaux chim. des Pays-Bas 10, 119 (1896). — [2]) Rev. Chim. anal. et appl. 5, 355 (1897). — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 190, 251 (1877) u. Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 285 (1879).

zugesetzten schwefligen Säure wieder auflöst). Man erhitzt nun die Lösung, welche sich in einem Messkolben von 300 ccm befindet, zum Kochen, versetzt sie mit so viel einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure, dass sie stark danach riecht, und lässt aus der Bürette die Rhodanlösung zulaufen, bis alles Kupfer als Rhodanür gefällt ist. Enthält die Lösung ausser Kupfer nur farblose Metallsalze, welche mit Rhodanammonium nicht reagiren, so entsteht an der Einfallstelle des Rhodanammoniums eine dunkel schmutziggrüne Färbung von Kupferrhodanid, welche beim Umschwenken verschwindet, während sich weisses Kupferrhodanür abscheidet. Sobald die Fällung vollständig ist, tritt keine Farbenänderung mehr ein. Alsdann giebt man noch 3 bis 4 ccm Rhodanlösung hinzu und notirt das verbrauchte Gesammtvolumen der letzteren. Man lässt erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter einen Theil der Lösung in einen trockenen Kolben. Von dem Filtrate misst man 100 ccm ab, versetzt mit 10 ccm der Eisenlösung und etwas Salpetersäure, titrirt mit der Silberlösung, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und setzt dann noch, am besten aus einer besonderen, in $^1/_{20}$ ccm getheilten Bürette, einen ganz geringen Ueberschuss an Silber zu, worauf man mit Rhodanlösung wieder bis zur schwachen Rothfärbung titrirt. Bezeichnet man die Anzahl Cubikcentimeter der anfänglich zugesetzten Rhodanlösung mit R, die der gesammten verbrauchten Silberlösung mit A und das Volumen der verbrauchten Rhodanlösung aus der besonderen Bürette mit r, so beträgt das Volumen der zur Fällung des Kupfers erforderlichen Rhodanlösung $R - 3\,(A - r)$. Diese Zahl, mit 0,00634 multiplicirt, giebt die Menge des Kupfers an.

Es ist oben gesagt worden, dass die vollständige Ausfällung des Kupfers durch die Rhodanlösung daran zu erkennen sei, dass auf erneuten Zusatz der letzteren keine Farbenänderung mehr eintritt. Dieser Punkt ist bei Gegenwart von Eisen nicht zu erkennen, weil das Eisenoxyd auch nach vollständiger Ausfällung des Kupfers an der Einfallstelle der Rhodanlösung eine dunkele Färbung erzeugt, welche beim Umschwenken durch die Wirkung der schwefligen Säure verschwindet. In diesem Falle bringt man eine Probe der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit in ein Reagensrohr, setzt einen Tropfen Rhodanlösung zu und erwärmt gelinde. Die Flüssigkeit ist so wenig getrübt, dass man erkennen kann, ob hierbei eine neue Trübung entsteht oder nicht, ob also noch Kupfer ausfällt oder nicht. Die Probe spült man mit wenig Wasser zu der Hauptlösung und verfährt im übrigen wie angegeben.

Sind Halogene, Silber oder Quecksilber zugegen, so ist das Verfahren nicht anwendbar. Henriques[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass beim Zurücktitriren des Rhodanüberschusses mittelst der

---

[1]) Chem.-Ztg. **16**, 1597 (1892).

Silberlösung ein Fehler dadurch entstehen kann, dass in der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung die Rhodanwasserstoffsäure durch erstere zersetzt wird, in welchem Falle also weniger Silber zum Zurücktitriren verbraucht und somit mehr Kupfer berechnet würde, als wirklich vorhanden ist. Der Fehler wächst mit der Menge der zugesetzten Salpetersäure und der Zeit, welche auf das Titriren verwandt wird, und hängt auch von der Concentration der Lösungen ab. Um diesen Fehler zu vermeiden, schlägt Henriques vor, zu der vom Kupferrhodanür abfiltrirten Lösung zuerst eine bestimmte überschüssige Menge Silberlösung zuzusetzen, dann erst anzusäuern und mit Rhodanlösung zu Ende zu titriren.

Colorimetrische Bestimmung des Kupfers.

Diese Methode, welche unter dem Namen von „Heine's Blauprobe" auf amerikanischen Hüttenwerken zur Bestimmung von kupferarmen Erzen und Schlacken sehr gebräuchlich ist, besteht darin, dass man eine ammoniakalische Kupferlösung herstellt und den Farbenton derselben mit dem ähnlicher Lösungen von bekanntem Kupfergehalt vergleicht. So einfach die Methode im Princip erscheint, so wichtig ist dabei die Einhaltung der Versuchsbedingungen, wie sie Heath[1] auf Grund vieljähriger Erfahrung festgestellt hat. Auf zwei Punkte kommt es bei der Methode hauptsächlich an, nämlich eine Vergleichsflüssigkeit so herzustellen und aufzubewahren, dass sie längere Zeit (wenigstens ein Jahr lang) sich nicht verändert, und ferner bei der Bereitung der zu untersuchenden Lösung eine bequeme und vollständige Trennung der geringen Kupfermengen von den beträchtlichen Beimengungen von Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde und Kalk zu bewirken. Die erste Bedingung wird erfüllt, indem man Kupfersulfat statt Nitrat anwendet, die Lösung desselben mit einer genügenden Menge Ammoniak versetzt, um eine klare, rein blaue Farbe zu erzeugen, und sie in Flaschen aufbewahrt, deren Verschluss einen Ammoniakverlust durchaus verhindert.

Herstellung der Vergleichsscala. Man löst etwa 0,3 g reines Kupfer in 5 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) unter Zusatz von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,84) und verdampft bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe. Nach dem Abkühlen fügt man 25 ccm Wasser und darauf so viel concentrirtes Ammoniak hinzu, dass eine klare blaue Lösung entsteht. Letztere verdünnt man mit Ammoniaklösung (1 Volum Ammoniak und 6 Volum Wasser, von welcher man zu fernerem Gebrauche wenigstens 3 Liter herstellt) so weit, dass 1 ccm genau 0,0025 g Kupfer enthält, und hat nun eine Kupferlösung *A*, welche zur Herstellung einer Scala von 0,1 bis 1,3 Proc.

---

[1]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 19, 24 (1897).

Kupfergehalt dient. Da man stets 2,5 g der zu untersuchenden Substanz einwägt und die Lösung derselben auf 200 ccm bringt, so enthält letztere — bei einem Kupfergehalt des Materials von beispielsweise 0,1 Proc. — genau 0,0025 g Kupfer. Die diesem Procentgehalt entsprechende Vergleichslösung wird somit hergestellt, indem man 1 ccm der Lösung *A* mittelst der Ammoniaklösung auf 200 ccm verdünnt. In gleicher Weise entspricht eine Vergleichslösung, welche in 200 ccm 2 ccm der Lösung *A* enthält, einem Kupfergehalt des Materials von 0,2 Proc., immer unter der Voraussetzung, dass die Einwage genau 2,5 g beträgt. Die auf solche Art bereiteten Lösungen für eine Scala von 0,1 bis 1,3 Proc. Kupfergehalt werden in cylindrischen Flaschen von dünnem, farblosem Glase aufbewahrt, deren Glasstopfen auf das sorgfältigste eingeschliffen sein müssen, um jeden Ammoniakverlust zu verhindern. Als passende Dimensionen der Flaschen giebt Heath einen Durchmesser von ca. 44 mm und eine Höhe bis zum Hals von ca. 180 mm an; dieselben sind mit einer Marke für das Volumen von 200 ccm versehen. Dimensionen sowie Glasstärke müssen bei allen genau übereinstimmen. Man bewahrt sie an einem ziemlich kühlen, vor directem Sonnenlicht geschützten Orte auf.

Analyse von kupferarmem Material. Man pulvert die Probe aufs feinste, wägt sie und treibt sie durch ein feines Sieb. Bleiben Stückchen auf dem Siebe zurück, welche gewöhnlich metallischer Natur sind, so bestimmt man deren Gewicht und analysirt sie getrennt. 2,5 g des Pulvers (bei einem Gehalt von über 1,2 Proc. Kupfer nimmt man 1,25 g) werden in einer Porcellanschale mit Wasser befeuchtet, mit 15 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) übergossen und unter zeitweiligem Umrühren bis zur vollständigen Zersetzung schwach erhitzt. Darauf setzt man 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis die Masse eine teigige Beschaffenheit angenommen hat, wonach die Kieselsäure dehydratirt und das Kupfer in Sulfat umgewandelt ist. Man löst in 70 ccm Wasser, fügt einen Ueberschuss von Ammoniak auf einmal hinzu (30 ccm genügen in der Regel), filtrirt, wäscht zweimal mit 10 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 10) aus und bringt den Niederschlag mit Hülfe von 50 ccm Wasser so vollständig als möglich in die Schale zurück. Nachdem man Eisenoxyd und Thonerde durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelsäure in Lösung gebracht hat, wiederholt man die Fällung mit 20 bis 25 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,9), filtrirt und wäscht mit verdünntem Ammoniak aus. Man bringt nunmehr die Lösung in eine der Flaschen, ergänzt mit der verdünnten Ammoniaklösung (1 : 6) das Volumen zu 200 ccm und vergleicht den Farbenton, indem man immer nur eine der Vergleichslösungen dicht neben die zu bestimmende Lösung stellt. Heath empfiehlt, nicht drei Flaschen neben einander zu stellen, weil dabei die mittlere zu hell erscheint. Die Schätzung kann bis auf 0,03 Proc. genau gemacht werden.

Besitzt die Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung einen Stich ins Grüne, so kann dieses von der Anwesenheit organischer Substanzen herrühren, welche die vollständige Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak beeinträchtigt. Beim Vergleiche dieses Farbentons ergiebt sich in der Regel ein etwas zu hoher Kupfergehalt, jedoch liegt die Differenz meist innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Sollte die grünliche Färbung zu ausgesprochen hervortreten, so ist es besser, die abgewogene Probe vor dem Lösen kurze Zeit im Porcellantiegel zu glühen.

Quantitative Trennung des Kupfers von Quecksilber.

1. Bei Quecksilber (S. 63) wurde angegeben, wie man aus einem Gemenge der Sulfide das Quecksilber mit einem Gemisch von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd ausziehen und in dieser Lösung bestimmen kann. Das rückständige Schwefelkupfer kann als Sulfür gewogen werden.

2. Nach einer ebendaselbst (S. 64) erwähnten Methode kann das Quecksilber auch als Chlorür mittelst phosphoriger Säure abgeschieden, nach dem Lösen in Kaliumchlorat und Salzsäure, mittelst Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid gewogen werden. Da, wie a. a. O. gesagt wurde, die Trennung nur in mit Salpetersäure angesäuerter Lösung glatt vor sich geht, so muss das Quecksilber als Chlorid vorausgesetzt werden. Im Filtrat vom Quecksilberchlorür wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und darauf als Sulfür bestimmt.

3. Die annähernd neutralisirte Lösung wird mit Cyankalium versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Quecksilbersulfid wie S. 47 behandelt. Nachdem man im Filtrat durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Salpetersäure die Blausäure verjagt hat, fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff.

4. Die Trennung der Sulfide im Chlorstrome geschieht wie S. 67 und 68 erwähnt ist.

5. Amalgame, ebenso wie Gemenge von Oxyden, Carbonaten oder Nitraten können direct im Wasserstoffstrome erhitzt werden, wobei das überdestillirende Quecksilber zur Bestimmung aufgefangen wird, während metallisches Kupfer zurückbleibt.

6. Die elektrolytische Trennung gelingt nach E. Smith[1]), wenn man die Lösung der Doppelcyanide in einem Ueberschuss von Cyankalium, bei 60 bis 65° mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}06$ bis 0,08 Amp. elektrolysirt. Nach vier Stunden ist das Quecksilber ausgeschieden. Freudenberg[2]) fand, dass bei Gegenwart von 2 bis 4 g

---

[1]) Amer. chem. Journ. **11**, 104, 164 (1889). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 113 (1893).

Cyankalium und bei einer Spannung von 2,5 Volt das Quecksilber glänzend weiss und frei von Kupfer ausgeschieden wird. Aus der Cyankaliumlösung kann das Kupfer direct abgeschieden werden, wenn man die Lösung auf etwa 60⁰ erwärmt und einen Strom von circa 4,2 Volt Spannung durch dieselbe sendet. Man kann auch die Lösung durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzen und das Kupfer als Sulfid fällen.

Quantitative Trennung des Kupfers von Blei.

1. Man verdampft die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, bis die Salz- oder Salpetersäure verjagt ist, verdünnt und bestimmt das Bleisulfat, wie bei Blei (S. 18) angegeben wurde. Im Filtrate wird, nach dem Verjagen des Alkohols, Kupfer als Sulfid gefällt.

2. Die bequemste und am meisten angewandte Methode zur Scheidung von Kupfer und Blei ist die auf elektrolytischem Wege, wobei das Mengenverhältniss der beiden Metalle ein beliebiges sein kann. Ist die Menge des Bleies erheblich, so verfährt man in der Art, dass man zuerst die grösste Menge desselben abscheidet und gesondert bestimmt, während der Rest gleichzeitig mit dem Kupfer abgeschieden wird.

Man versetzt die Lösung mit 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,35), verdünnt sie auf nur 75 ccm und elektrolysirt die auf ca. 60 bis 70⁰ erwärmte Lösung mit einem Strome von 1,1 bis 1,2 Amp. ($ND_{100} = 1{,}5$ bis 1,7 Amp.), wobei man die mattirte Platinschale als Anode benutzt. Nach etwa einer Stunde ist der grösste Theil des Bleies als Superoxyd auf dieser abgeschieden, während sich noch kein Kupfer auf der Kathode zeigt. Man giesst nun die Flüssigkeit in eine andere tarirte Platinschale und fügt das Wasser, mit welchem man das Superoxyd ausgewaschen hat, hinzu, während man letzteres nach dem Trocknen wägt. Zu der stark sauren Kupferlösung, welche noch eine kleine Menge Blei enthält, setzt man Ammoniak in geringem Ueberschuss, säuert mit etwa 5 ccm Salpetersäure an und verbindet die Schale mit dem negativen Pol. Der Anode giebt man zweckmässig die Form einer flachen Schale, welche mattirt und behufs besserer Circulation der Flüssigkeit an mehreren Stellen durchbrochen ist. Die Anode wird tarirt, die Lösung auf 120 bis 150 ccm gebracht und mit einem Strome von $ND_{100} = 1$ bis 1,2 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysirt. Enthält die Flüssigkeit Bleisulfat (in Folge Oxydation schwefelhaltiger Producte oder durch Doppelumsetzung zwischen Bleinitrat und Kupfersulfat entstanden), so erwärmt man zunächst die schwach ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit einige Minuten, um das dichte Bleisulfat in lockeres Bleihydroxyd zu verwandeln, und giesst dann Lösung und Niederschlag in die ca. 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthaltende Platinschale, wobei man mit der Anode beständig umrührt, bis alles Blei gelöst ist.

3. Trennung mittelst Wasserstoffsuperoxyd[1]. Man lässt die Lösung beider Metalle, deren Volumen ungefähr 50 ccm beträgt, aus einem Hahntrichter in ein Gemisch von 30 bis 40 ccm concentrirtem Ammoniak und 50 bis 75 ccm 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd unter starkem Umrühren hineintröpfeln und das Ganze 3 bis 6 Stunden lang unter häufigem Umrühren stehen. Der gelblichbraune Niederschlag von Bleisuperhydroxyd wird zuerst mit einer kalten Mischung von 1 Vol. Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 6 bis 8 Vol. Wasser mindestens fünfmal gewaschen, bis das Filtrirpapier nicht mehr blau gefärbt ist, darauf mit ungefähr 70° warmem Ammoniak (1 : 8 Wasser) und zuletzt mit Wasser von derselben Temperatur. Da der Niederschlag bei Gegenwart von grossem Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd eine hellere Farbe annimmt und anstatt in Form von Flocken, in Gestalt weisser, perlmutterglänzender Blättchen ausfällt, so ist seine Zusammensetzung auch wahrscheinlich eine wechselnde, so dass es nöthig ist, denselben nach der bei Blei (S. 25) angegebenen Art in wägbare Form überzuführen. Im Fitrate bestimmt man das Kupfer nach einer der S. 72 ff. angegebenen Methoden, nachdem man das Wasserstoffsuperoxyd und die Salpetersäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure verjagt hat.

Quantitative Trennung des Kupfers von Silber.

1. Man versetzt die mit Salpetersäure angesäuerte, erwärmte Lösung tropfenweise unter starkem Umrühren mit verdünnter Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und behandelt letzteren, wie bei Silber (S. 2) angegeben. In der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man Kupfer nach einer der S. 72 beschriebenen Methoden.

2. Man versetzt die fast neutrale Lösung mit Cyankalium, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und säuert mit verdünnter Salpetersäure an. Das Cyansilber kann nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet und gewogen werden. Im Filtrate wird, nach Verjagen der Blausäure mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure, das Kupfer wie gewöhnlich bestimmt.

3. Durch Elektrolyse. Da Silber in einer, wenige Cubikcentimeter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) enthaltenden Lösung schon bei einer Elektrodenspannung von 1,3 bis 1,4 Volt vollständig abgeschieden wird, während Kupfer eine Spannung von 2 bis 3 Volt verlangt, so hat Freudenberg[2] auf diese Verhältnisse eine Trennung gegründet. Erwärmen der Lösung reducirt die Dauer der Abscheidung auf die Hälfte. Nach Zugabe von Salpetersäure und Verstärkung des

[1] Jannasch und Lesinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2331 (1893). — [2] Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 97 (1893).

Stromes kann das Kupfer aus der rückständigen Lösung direct gefällt werden.

Smith und Wallace[1]) fällen das Silber aus der Lösung der Doppelcyanide. Man fügt zu 0,4 g des Metallgemisches etwa 4,5 g Cyankalium, verdünnt auf 120 ccm und elektrolysirt die auf 65 bis 75° erwärmte Lösung mit einem Strom von 0,03 bis 0,07 Amp. bei einer Spannung von 1 bis 1,4 Volt. Nach Freudenberg darf die Spannung 2,3 bis 2,4 Volt nicht übersteigen, weil sonst beide Metalle gefällt werden. Die vom Silber befreite Lösung wird mit verstärktem Strom zur Fällung des Kupfers elektrolysirt.

4. Um kleine Mengen Silber neben Kupfer zu bestimmen, bedient man sich zweckmässig der S. 10 beschriebenen Methode von Pisani. Man verdünnt die salpetersaure Lösung so weit, dass die blaue Farbe der Kupferlösung die Erkennung der Endreaction nicht beeinträchtigt, versetzt einen aliquoten Theil mit Calciumcarbonat und titrirt mit der Jodstärkelösung.

Trennung des Kupfers von Quecksilber, Blei, Silber.

Hierzu kann man eines der S. 63 und S. 64 beschriebenen Verfahren anwenden, um zunächst das Quecksilber abzuscheiden. Aus der salpetersauren Auflösung von Kupfer, Blei und Silber wird, falls letzteres Metall nur in geringer Menge vorhanden ist, Blei als Sulfat abgeschieden. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Silber ist es besser, die Lösung der drei Metalle mit einem geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat und darauf mit Cyankalium im Ueberschuss in der Wärme zu behandeln, das (alkalihaltige) Bleicarbonat abzufiltriren und das Filtrat mit Salpetersäure zu erwärmen, wobei Silbercyanid gefällt wird.

Das Cyanidverfahren kann auch benutzt werden, um sämmtliche vier Metalle von einander zu trennen. In der mit Natriumcarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit bleibt beim Digeriren mit überschüssigem Cyankalium das Bleicarbonat ungelöst und wird durch Filtriren getrennt. Durch Erwärmen des Filtrats mit überschüssiger Salpetersäure wird Silbercyanid gefällt. Nach dessen Abscheidung wird in das wieder mit Natriumcarbonat und Cyankalium versetzte Filtrat Schwefelwasserstoff zur Fällung des Quecksilbersulfids eingeleitet; das Kupfer bleibt in Lösung.

Methode zur Bestimmung der fremden Metalle im Handelskupfer[2]).

Das Verfahren beruht in der Hauptsache auf Abscheidung der grössten Menge des gelösten Kupfers als Kupferrhodanür, wodurch

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 312 (1895). — [2]) W. Hampe, Chem.-Ztg. 17, 1691 (1893).

Hampe sein bis dahin von ihm benutztes Verfahren bedeutend abgekürzt hat. Während nach der früheren Methode fünf bis sechs Wochen erforderlich waren, um eine vollständige Kupferanalyse auszuführen, gestattet die neue Methode die Bestimmung der metallischen Beimengungen eines Kupfers innerhalb etwa acht Tagen.

In der Regel genügt es, 25 g Kupfer in Lösung zu bringen; bei sehr reinen Sorten dagegen empfiehlt es sich, zwei oder mehr Einwagen von je 25 g getrennt bis zu einem weiter unten anzugebenden Punkte zu verarbeiten.

Nach der Gleichung $3Cu + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 4H_2O + 2NO$ genügen, um 25 g Kupfer zu lösen (ohne einen für die späteren Operationen störenden Ueberschuss an Salpetersäure einzuführen), 100 ccm reine concentrirte Schwefelsäure und ca. 45 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,21, unter Hinzufügen von 200 ccm Wasser. Man lässt die Säuren in einem grossen Becherglase unter gelindem Erwärmen auf das Kupfer einwirken. Die grosse Menge Schwefelsäure dient dazu, bei der später vorzunehmenden Verdünnung eine Ausscheidung von basischen Wismuth- und Antimonsalzen zu verhindern. Nachdem alles Kupfer in Lösung ist, wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, damit kein Kupfersulfat auskrystallisirt. Ist die Lösung trübe, so rührt dies von Bleisulfat oder den Antimoniaten des Kupferoxyduls resp. des Wismuthoxyds her. In diesem Falle wird filtrirt und der Rückstand für sich untersucht (I).

In die klare Lösung wird unter Erwärmen auf etwa 40^0 ein rascher Strom von schwefliger Säure geleitet, wodurch zunächst die geringe Menge überschüssiger Salpetersäure zersetzt wird. Nachdem die Bildung der rothen Dämpfe aufgehört hat, fährt man mit Einleiten der schwefligen Säure so lange fort, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Enthält das Kupfer Silber, so scheidet sich dieses jetzt in metallischer Form ab, was sich durch eine Trübung der Lösung zu erkennen giebt.

Da das Silber sich auf diese Weise nicht vollständig abscheiden lässt, so lässt man, falls es sich um Bestimmung desselben handelt, den Ueberschuss an schwefliger Säure abdunsten, versetzt mit 1 bis 2 Tropfen Salzsäure und filtrirt nach 24 Stunden durch ein kleines Filter in einen Zweiliterkolben. Filter sammt Niederschlag oxydirt man in einem bedeckten Porcellanschälchen mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Zerstörung des Papiers, verdampft fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und fällt mit etwas Salzsäure. Das Chlorsilber wird als solches gewogen.

Kommt es auf Bestimmung des Silbers auf nassem Wege nicht an, so bringt man die mit schwefliger Säure gesättigte Lösung zur Fällung mit chemisch reinem Rhodankalium direct in den Zweiliterkolben.

Da es besser ist, etwas Kupfer in Lösung zu lassen, als einen

Ueberschuss von Rhodankalium anzuwenden, so benutzt man eine Lösung, deren Gehalt man durch Titration mit Silberlösung (nach S. 9) bestimmt und so bemessen hat, dass etwa 500 ccm derselben 25 g Kupfer fällen, und setzt nun die berechnete Menge allmählich, in der Kälte, zu der Kupferlösung, während man gleichzeitig einen raschen Strom schwefliger Säure durchleitet, bis die Flüssigkeit nach dem Umschwenken deutlich danach riecht. Nachdem man zur Marke aufgefüllt hat, bewirkt man das Durchmischen durch mehrmaliges Umgiessen in ein trockenes Glas, lässt den Niederschlag sich ein wenig absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Aus einem gemessenen Volumen des Filtrats (ca. 1800 ccm) wird die schweflige Säure durch Erwärmen verjagt und darauf die auf 70 bis 80⁰ erwärmte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man lässt 24 Stunden stehen, sättigt von neuem und lässt den überschüssigen Schwefelwasserstoff bei mässiger Wärme abdunsten, um sicher zu sein, dass alles Arsen gefällt ist (II). (Waren mehrere Proben von 25 g eingewogen, so vereinigt man die abgemessenen Filtrate vor der Einleitung von Schwefelwasserstoff.)

Bezüglich der Berechnung der in den 1800 ccm Filtrat gefundenen Mengen fremder Metalle ist folgendes zu berücksichtigen. 25 g Kupfer geben $\frac{25 \cdot 121,14}{63,14} = 47,934$ g $Cu_2(CyS)_2$. Das specifische Gewicht des letzteren wurde von Hampe zu 2,999 bestimmt, woraus sich das vom Kupferrhodanür eingenommene Volumen zu $\frac{47,934}{2,999} = 15,983$ ccm berechnet. In den 2000 ccm Mischung sind somit 1984,017 ccm Flüssigkeit, in welchen die Gesammtmenge der fremden Metalle gelöst ist. Wurden nun in 1800 ccm Lösung a g eines Metalles gefunden, so ergiebt die Proportion $1800 : a = 1948,017 : x$ die in 25 g Kupfer enthaltene Menge des Metalles zu $x = \frac{1948,017}{1800} a$. Mit anderen Worten, die in 1800 ccm Lösung gefundenen Mengen der einzelnen Metalle sind mit 1,102 zu multipliciren, um die in 25 g des angewandten Kupfers enthaltenen Mengen zu erhalten.

Die fremden Metalle befinden sich (ausser dem Silber) in den Niederschlägen (I) und (II), sowie im Filtrate von (II), und zwar enthält oder kann der Niederschlag (I) enthalten: Bleisulfat, Zinnoxyd, Antimoniate von Kupfer und Wismuth, während der Niederschlag (II) aus den Sulfiden von Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen bestehen kann. Man behandelt die vereinigten Niederschläge in der Wärme mit gelbem Schwefelnatrium, wodurch Arsen, Antimon und Zinn gelöst werden, und filtrirt. Zur elektrolytischen Trennung dieser drei Metalle muss das Arsen als Arsensäure, bezw. als Pentasulfid vorhanden sein[1]). Da

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl., S. 236—238.

nun bei der Behandlung mit schwefliger Säure die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt worden ist, so muss letztere wieder oxydirt werden. Zu dem Ende versetzt man die Lösung der Sulfosalze mit so viel ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, dass dieselbe gänzlich entfärbt wird, verdampft fast zur Trockne und löst auf Zusatz von Natronlauge in Natriummonosulfid. Die Trennung geschieht nach den später bei den betreffenden Metallen zu beschreibenden Methoden.

Die bei der Schwefelnatriumbehandlung als unlöslich zurückgebliebenen Sulfide von Blei, Kupfer und Wismuth löst man in mässig verdünnter Salpetersäure, verbrennt das Filter, fügt die Asche zur Lösung und bestimmt, falls wenig Wismuth zugegen ist, das Blei durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat und trennt im Filtrate Kupfer und Wismuth durch Ammoniumcarbonat. Ist die Menge des Wismuths bedeutender, so fügt man zu der mit Natriumcarbonat neutralisirten Lösung Cyankalium im Ueberschuss, filtrirt den Blei-Wismuthniederschlag ab und fällt im Filtrat, nach Zersetzung der Cyanverbindungen (Abdampfen mit Schwefelsäure) das Kupfer als Sulfid. Den in heisser Salzsäure gelösten Blei-Wismuthniederschlag verdampft man bis auf ein ganz geringes Volumen und giesst den Abdampfungsrückstand in eine grosse Menge Wasser. Nach 24 Stunden filtrirt man das basische Wismuthchlorid ab, löst in Salpetersäure, fällt mit Ammoniumcarbonat, kocht, filtrirt nach 24 Stunden und bestimmt das Wismuth als Oxyd. Zu dem Filtrate setzt man Schwefelammonium und bestimmt das Blei als Sulfat.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag, welches Eisen, Nickel, Kobalt enthält, empfiehlt Hampe einzudampfen und daraus den grössten Theil der Schwefelsäure durch Erhitzen zu verjagen. Nach der Oxydation mit Salpetersäure schlägt man das Eisen durch doppelte Fällung mit Ammoniak nieder und fällt aus der ammoniakalischen Lösung Nickel und Kobalt elektrolytisch. Die Trennung derselben geschieht nach den bei diesen Metallen beschriebenen Methoden.

Zur Bestimmung des Schwefels, welcher nach Hampe in Form von schwefliger Säure im Werkkupfer enthalten ist, löst man wenigstens 20 g Metall in Salpetersäure, filtrirt den unlöslichen Rückstand ab (welcher im Falle eines Bleigehaltes auf Schwefelsäure zu untersuchen ist), versetzt das auf ca. 400 ccm verdünnte Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, darauf mit einigen Tropfen Baryumnitratlösung, lässt das Baryumsulfat in der Wärme absetzen und bestimmt es. Da jedoch Baryumsulfat in Kupfernitratlösung nicht ganz unlöslich ist, so können sehr geringe Mengen von schwefliger Säure auf diese Weise nicht bestimmt werden. In diesem Falle behandelt Hampe das Kupfer im Chlorstrome. Man bringt 30 bis 40 g Metall in eine schwer schmelzbare Röhre, welche nach vorn zu, zum Ansammeln des Kupferchlorürs, eine abwärts und dann wieder aufwärts

gehende Biegung besitzt. Hieran schliessen sich zwei mit Wasser beschickte Vorlagen, während das hintere Ende der Röhre mit den zum Trocknen, Reinigen und Entwickeln von Chlorgas dienenden Apparaten verbunden ist. Vulcanisirter Kautschuk darf nicht verwendet werden. Man leitet einen Chlorstrom durch den Apparat, bis das Wasser der Vorlagen mit Gas gesättigt ist, und erwärmt das Kupfer kurze Zeit. Die Verbindung erfolgt unter Erglühen, und das Chlorür fliesst in den gebogenen Theil der Röhre, welche nach diesem Ende hin etwas geneigt ist, ab. Gegen Ende der Operation erwärmt man wieder und mässigt den Gasstrom. Schliesslich wird in dem vereinigten Inhalt der Vorlagen, nach Verjagung des Chlors, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Zur Phosphorbestimmung löst man 20 g Kupfer in Salpetersäure, filtrirt den unlöslichen Rückstand ab und fällt das Kupfer aus der mit Schwefelsäure versetzten salpetersauren Lösung elektrolytisch aus. Die vom Kupfer befreite Flüssigkeit wird mit Salpetersäure, zum Verjagen der Salzsäure, bis auf einen kleinen Rest eingedampft und die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt. Enthält das Kupfer Wismuth, so kann ein Theil der Phosphorsäure sich in dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstande befinden. Durch Digeriren des Rückstandes mit Schwefelnatrium, Filtriren, Zersetzen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und nochmalige Filtration, erhält man die Phosphorsäure in Lösung.

Was die Bestimmung des im Werkkupfer enthaltenen Sauerstoffs anlangt, so kann dieselbe sich auf die Gesammtmenge des vorhandenen Sauerstoffs oder nur auf die mit Kupfer zu Kupferoxydul verbundene Menge erstrecken. Soll ferner ein Schluss auf die Constitution der untersuchten Kupfersorte gezogen werden, so sind beide Bestimmungen erforderlich. Es ist nämlich gefunden worden, dass die fremden Metalle, sowie die Metalloide, nicht, wie man früher annahm, nur als solche im Werkkupfer vorkommen, sondern dass ein Theil derselben in Verbindung mit Sauerstoff in Form von Oxyden und Säuren darin enthalten ist. Wie schon bemerkt, bleibt beim Auflösen des Kupfers in Salpetersäure ein unlöslicher Rückstand. Nach den Analysen von Hampe besteht derselbe zum grössten Theil aus antimonsaurem Wismuthoxyd und enthält ausserdem die Antimoniate von Blei, Kupferoxydul, Eisenoxyd etc. Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, wie der Beweis zu führen ist, dass diese Antimoniate im Kupfer vorgebildet und nicht erst durch Oxydation mit Salpetersäure entstanden sind. Man braucht nur ungefähr 50 g des betreffenden Kupfers im Wasserstoffstrom zu schmelzen und danach in Salpetersäure zu lösen, so erhält man (bis etwa auf eine Spur ungelösten Goldes) eine klare Lösung. Bezüglich der übrigen von Hampe vorgeschlagenen Operationen und der aus denselben auf die Constitution

der betreffenden Kupfersorte zu ziehenden Schlüsse muss auf die Originalarbeit[1]) verwiesen werden.

a) Gesammtsauerstoff. Die Bestimmung desselben geschieht durch Glühen der Kupferprobe im Wasserstoff und Ermittelung des Gewichtsverlustes. Man zieht zunächst aus den Kupferfeilspänen die Eisentheilchen mit einem Magneten aus, schüttet das so gereinigte Material zum Entfetten in siedende verdünnte Kalilauge, kocht einige Augenblicke, wäscht durch Decantation mit Wasser aus und trocknet rasch, nachdem man letzteres durch absoluten Alkohol verdrängt hat. Zur Reduction dient eine an beiden Seiten ausgezogene Kugelröhre aus schwer schmelzbarem, böhmischem oder Jenaer Glas, durch welche man einen trockenen Luftstrom leitet, während man das Rohr erhitzt. Man lässt im Luftstrome erkalten, verschliesst die Enden mit Kautschukrohr und Glasstab und wägt. Darauf bringt man 30 bis 50 g des gereinigten Kupferpulvers in die Kugel und wägt wieder.

Das Kupfer muss nun, um sämmtliche Feuchtigkeit auszutreiben, im trockenen, luftfreien Kohlensäurestrome erhitzt werden. Die Reinigung und Trocknung der Kohlensäure wird durch folgende Reagentien bewirkt: 1. eine Lösung von Natriumhydrocarbonat, 2. feste Stücke dieses Salzes, 3. eine Lösung von Silbernitrat, 4. mit Silbernitratlösung getränkte Bimssteinstücke, 5. concentrirte Schwefelsäure, 6. poröses Chlorcalcium. Um vollständig luftfreie Kohlensäure zu erhalten, müssen die Marmorstücke in einer Flasche mit Wasser bedeckt, und die Flasche mit der Luftpumpe evacuirt werden. Ferner muss der Kohlensäurestrom den Trockenapparat etwa zwei Stunden lang durchstrichen haben, ehe man letzteren mit der Kugelröhre verbindet. Nachdem das Gas 5 Minuten lang durch die Kugelröhre gegangen ist, erhitzt man ganz mässig, wobei sich keine brenzlichen Producte bilden dürfen, was ein Zeichen für unvollkommene Entfettung der Kupferspäne wäre. Man lässt im Kohlensäurestrome erkalten, verdrängt das Gas durch trockene Luft und wägt; hierbei findet man das Gewicht gewöhnlich nur um einige Milligramm vermindert. Erhitzt man zu stark, so bildet sich bei Kupfern, welche arsensaure Salze enthalten, ein Anflug von arseniger Säure.

Nach dem Wägen lässt man einen sehr langsamen Strom von reinem Wasserstoff über das Kupfer streichen und erhitzt ganz allmählich bis zum Glühen des sämmtlichen Kupfers, welche Temperatur etwa 15 Minuten erhalten wird. Hierbei bildet sich, bei unreinem Kupfer, ausser Wasser, dicht neben der Kugel ein schwarzes Sublimat von Arsen, Antimon und Blei. Damit hierdurch kein Verlust entsteht, muss das Röhrenende lang genug und die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes eine mässige sein.

Enthält das Kupfer schweflige Säure, so entweicht mit dem

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 188 (1874).

Wasserdampf etwas Schwefelwasserstoff. Derselbe wird in mit alkalischer Bleilösung, mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oder mit gebromter Salzsäure beschickten Vorlagen aufgefangen, und der Schwefel in Form von Baryumsulfat bestimmt.

Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wird neuerdings trockene Luft durch das Rohr geleitet, letzteres verschlossen und gewogen. Zieht man von dem gefundenen Gewichtsverluste das Gewicht des Schwefels ab, so erhält man das Gewicht des Sauerstoffs.

b) Bestimmung des Kupferoxyduls. Behandelt man Kupferoxydul mit einer verdünnten, neutralen Lösung von Silbernitrat, so findet Umsetzung in der Art statt, dass sich metallisches Silber und ein unlösliches, basisches Kupfernitrat ausscheiden, während Kupfernitrat in Lösung geht:

$$3\,Cu_2O + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 2\,Cu_2(OH)_3NO_3 + 2\,Cu(NO_3)_2 + 6\,Ag.$$

Es entsprechen somit 2 Gew.-Thle. des im basischen Nitrat enthaltenen Kupfers 3 Gew.-Thln. Kupfer, welche in Form von Kupferoxydul vorhanden waren. Die Einwirkung der Silberlösung auf metallisches Kupfer liefert neben metallischem Silber nur lösliches Kupfernitrat:

$$Cu + 2\,AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2\,Ag.$$

Es ist von Hampe festgestellt worden, dass zum Gelingen der Reaction eine erhebliche Verdünnung, sowie Abkühlen der Flüssigkeit nöthig ist, da in zu concentrirter oder warmer Lösung die Substitution des Silbers durch Kupfer nicht glatt vor sich geht, sondern Stickoxydgas entwickelt wird unter Bildung von Kupferoxydul, in welchem Falle also zu viel Oxydul gefunden würde. Auf jedes Gramm Kupfer müssen mindestens 100 ccm Wasser kommen, und somit entspricht eine Silberlösung, welche ca. 6 Proc. chemisch reines, neutrales Silbernitrat enthält, dem beabsichtigten Zwecke, wenn man auf jedes Gramm Kupfer wenigstens 100 ccm derselben verwendet. Man giebt 2 g (oder mehr) des Kupfers, am besten in Form äusserst dünn gewalzten Bleches oder zartester Feilspäne, in die entsprechende Menge Silberlösung, welche man durch Einstellen in Eis auf 0° abgekühlt hat, rührt so lange um, bis alles metallische Kupfer verschwunden ist, und wiederholt das Umrühren während 24 bis 36 Stunden von Zeit zu Zeit. Der Niederschlag, welcher aus metallischem Silber, basischem Kupfernitrat, sowie aus den Sauerstoffverbindungen fremder Metalle, welche auch beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleiben, besteht, wird gut ausgewaschen, getrocknet und vom Filter entfernt. Man fügt die Filterasche zum Niederschlage, löst denselben in Salpetersäure, und fällt das Silber durch Salzsäure unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses aus. Nach dem Abfiltriren des Chlorsilbers fällt man mit Schwefelwasserstoff, trennt das Kupfer von den übrigen Metallen nach bekannten Methoden und bestimmt dessen Menge. Letztere mit 1,5 multiplicirt

(siehe die Formel), ergiebt die Menge des als Kupferoxydul vorhanden gewesenen Kupfers; oder mit 1,6895 multiplicirt, die Menge des Kupferoxyduls, oder mit 0,1895, die Menge des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs.

Nach Blount[1]) kommt im Handelskupfer ausser dem gebundenen auch eingeschlossener Sauerstoff vor, welcher nicht durch die Silbernitratmethode, sondern nur durch Schmelzen des Kupfers im Wasserstoffstrome (zusammen mit dem gebundenen) bestimmt werden kann, und zwar muss bei dieser Operation das gebildete Wasser in mit Schwefelsäure beschickten Trockenröhren aufgefangen und gewogen werden, da das Kupfer beim Schmelzen durch Verspritzen Verluste erleidet, welche die Bestimmung durch Gewichtsverlust unmöglich machen. 10 bis 15 g Kupfer werden in einem Porcellanschiffchen in ein Porcellanrohr geschoben, und letzteres einerseits mit einem Wasserstoffentwickelungs- und -Reinigungsapparate, andererseits mit dem Wägeröhrchen verbunden. Das Wasserstoffgas wird zunächst durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet, dann durch ein glühendes Platin-Asbestrohr geleitet, um es von den letzten Spuren Sauerstoff zu befreien, und schliesslich wieder durch Schwefelsäure getrocknet. Nachdem der ganze Apparat mit reinem Gas gefüllt ist, wird das Kupfer durch ein Gebläse zum Schmelzen gebracht. Die Reduction ist in wenigen Minuten beendet; man unterhält den Wasserstoffstrom noch fünf Minuten lang, um alles Wasser in die Röhren zu treiben, und verdrängt aus letzteren schliesslich den Wasserstoff durch Luft, wonach gewogen wird.

Handelt es sich darum, sich ein Urtheil zu bilden über die Form, in welcher der Sauerstoff in einer Kupfersorte vorkommt, so ergänzt dieses Verfahren die Hampe'schen Methoden.

Die von Hampe in der citirten Originalarbeit mit der grössten Ausführlichkeit beschriebene Methode ist von ihm selbst mehrfach vereinfacht worden, wie z. B. durch die im Vorstehenden gegebene Anwendung des Rhodanammoniums zur Eliminirung der Hauptmenge des Kupfers. Die Methode ist selbstredend je nach dem bezweckten Grade der Vollständigkeit und der Genauigkeit weiterer Modificationen fähig. Blount[2]) löst das Kupfer in Königswasser, entfernt den Ueberschuss an Salpetersäure und erhält auf diese Weise eine Lösung, welche, event. ausser Silber, alle Metalle enthält, und aus welcher er das Kupfer als Rhodanür abscheidet. Arsen bestimmt er in einer besonderen Probe durch Destillation mit Eisenchlorür und Salzsäure (s. Arsen).

Soll neben den Verunreinigungen auch das Kupfer direct bestimmt werden, so empfiehlt Hampe die Abscheidung desselben auf elektro-

---

[1]) Analyst 21, 57 (1896). — [2]) Ibid. 19, 92 (1894).

lytischem Wege. Man löst zwei abgewogene Mengen Kupfer von 25 g oder mehr in Salpetersäure, verdampft mit Schwefelsäure, löst in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure, fällt das Silber mit der nöthigen Menge Salzsäure, filtrirt und fällt die Lösungen mit einem Strome von ca. 0,3 Amp. aus, was etwa 72 Stunden in Anspruch nimmt. Hier leistet die S. 79 beschriebene Elektrode von Winkler ausgezeichnete Dienste. Damit das Kupfer so rein als möglich ausfällt, unterbricht man die Elektrolyse, wenn noch eine geringe Menge gelöst ist, welche nachträglich in der Lösung als Sulfid gefällt wird. Immerhin muss das Kupfer auf einen Gehalt an Wismuth untersucht werden. Man löst es in Salpetersäure, kocht in einem grossen Kolben mit viel überschüssiger Salzsäure, bis alle Salpetersäure verjagt ist, und verdampft in einer Schale, bis die überschüssige Salzsäure entfernt und der Rückstand braun geworden ist. Dann fügt man kochendes Wasser in grosser Menge hinzu, wobei sich basisches Chlorwismuth, gemengt mit etwas basischem Kupfersalz ausscheidet; nach längerem Stehen filtrirt man, löst in Salzsäure und trennt die Metalle durch Ammoniumcarbonat.

Die Bestimmung der übrigen Fremdmetalle geschieht in ähnlicher Weise wie bei der Rhodanidmethode.

Keller[1]) hebt hervor, dass die genaue Analyse von Raffinad-Kupfer grosse Wichtigkeit erlangt habe, um Kupfersorten von amerikanischer, englischer, französischer oder deutscher Herkunft vergleichen zu können. Während das Kupfer vom Oberen-See nur kaum nachweisbare Spuren von Silber und Eisen enthält, sind die aus geschwefelten Erzen erhaltenen Sorten meist mit geringen Mengen von Wismuth, Antimon, Arsen, Selen und Tellur verunreinigt. Zur Bestimmung der Verunreinigungen löst Keller 25 g, wie S. 94 angegeben wurde, verdünnt mit 200 ccm Wasser, erwärmt auf 40° und leitet schweflige Säure ein. Hierbei fallen, neben einem Theil des Silbers, Selen und Tellur aus. Zur vollständigen Silberfällung versetzt man mit einigen Tropfen Salzsäure und lässt 24 Stunden in der Wärme stehen. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages wird das Filtrat, wie S. 95 angegeben, weiter behandelt. Der Rückstand, welcher neben Silber, Chlorsilber etc. Selen und Tellur enthält, wird mit Salpetersäure oxydirt und nach deren Verdampfen mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei Chlorsilber zurückbleibt. Das Filtrat wird in der Wärme mit Hydroxylaminchlorid gefällt, Selen und Tellur abfiltrirt und auf einem bei 105 bis 110° getrockneten Filter zusammen gewogen.

---

[1]) Eng. and Mining Journ. 61, 157 (1896).

Wismuth.

Qualitativer Nachweis.

Beim Verdünnen einer möglichst neutralen Lösung eines Wismuthsalzes mit viel Wasser entsteht ein weisser Niederschlag von basischem Salz. So giebt z. B. Wismuthnitratlösung einen Niederschlag von basischem Wismuthnitrat, $Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$. Diese Reaction ist empfindlicher mit Wismuthchlorid, wobei Wismuthoxychlorid entsteht: $SbCl_3 + 2H_2O = SbOCl + 2HCl$.

Man braucht daher zu einer Wismuthnitratlösung, in welcher die Gegenwart einer grösseren Menge von Säure die Bildung des Niederschlages verhindert, nur etwas Chlorammonium oder auch verdünnte Salzsäure zuzufügen, um die Fällung von Oxychlorid zu erhalten.

Kali-, Natronlauge oder Ammoniak fällen weisses Wismuthhydroxyd:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaNO_3.$$

Der durch Kalilauge erzeugte Niederschlag ist, besonders beim Erwärmen, im Ueberschuss löslich.

Der weisse Niederschlag von Wismuthhydroxyd geht durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu der alkalischen Flüssigkeit in einen gelben von Wismuthsäure (?) über.

Mengt man das abfiltrirte Wismuthhydroxyd mit etwas Jodkalium und Schwefel (zur Zersetzung des Jodkaliums) und erhitzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, so beschlägt sich die Kohle mit einem leicht flüchtigen, scharlachrothen Anflug von Wismuthjodid. Diese Reaction ist charakteristisch auch in Gegenwart anderer Oxyde, z. B. Bleioxyd, und entsteht ebenfalls beim Behandeln beliebiger Wismuthverbindungen.

Fügt man eine mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzte Zinnchlorürlösung zur Lösung eines Wismuthsalzes, so fällt schwarzes Wismuthoxydul, Bi_2O_2:

$$2Bi(NO_3)_3 + SnO_2K_2 + 3K_2O = Bi_2O_2 + SnO_3K_2 + 6KNO_3.$$

Die Bereitung der Zinnchlorürlösung und die Reaction selbst wird nach Pattinson Muir[1]) in folgender Weise ausgeführt:

---

[1]) Crookes, Select Methods, S. 363.

Man löst 12 g krystallisirte Weinsäure und 4 g Zinnchlorür in so viel Kalilauge, dass eine Lösung von deutlich alkalischer Reaction entsteht, welche beim Erwärmen auf 60 bis 70° klar bleiben muss. Die auf Wismuth zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit einer reichlichen Menge von Weinsäure, erwärmt und macht mit Kalilauge alkalisch. Dann fügt man einige Cubikcentimeter des Reagens hinzu und erhitzt einige Minuten lang auf 60 bis 70°, wobei die Gegenwart von Wismuth sich durch eine braunschwarze Farbe zu erkennen giebt. 1 Thl. Wismuth in 210000 Thln. Lösung ist noch nachweisbar. Von fremden Metallen darf Quecksilber nicht zugegen sein; Kupfer und Mangan stören nur wenig; Blei, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt, Nickel und Chrom sind ohne Einfluss.

Zur qualitativen Trennung des Wismuths von den vorhergehenden Metallen kocht man die in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelverbindungen mit verdünnter Salpetersäure aus, wobei Schwefelquecksilber zurückbleibt. Aus der Lösung scheidet man Blei durch Schwefelsäure ab und aus dem Filtrat vom Bleisulfat das Silber durch Salzsäure (falls dieses Metall nicht in der ursprünglichen Lösung schon als Chlorid abgeschieden wurde). Die Kupfer und Wismuth enthaltende Lösung versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss, wobei Wismuthhydroxyd ausfällt, welches durch die eingangs beschriebenen Reactionen bestätigt werden kann.

Stillmann[1]) macht darauf aufmerksam, dass Schwefelwismuth in Natriumsulfid nicht ganz unlöslich ist. Dieser Umstand ist bei der Analyse der Weissmetalle (Antifrictionslegirungen) von Wichtigkeit, da bei der Trennung der Sulfide der Kupfergruppe von denen der Zinngruppe durch Natriumsulfid das Wismuth, namentlich wenn es in geringer Menge vorkommt, ganz in die Lösung übergehen kann. Stone[2]) bestätigt die Beobachtung Stillmann's, zeigt aber, dass aus saurer Lösung gefälltes Schwefelwismuth selbst nach halbstündigem Kochen mit Schwefelkalium nicht gelöst wird.

Zum Auffinden von sehr kleinen Mengen von Wismuth in Kupfer lösen Abel und Field[3]) ungefähr 6 g Metall in Salpetersäure, versetzen mit ca. 0,3 g Bleinitrat in Lösung und fügen darauf Ammoniak und Ammoniumcarbonat hinzu. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und danach in warmer Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung fügt man einen beträchtlichen Ueberschuss von Jodkalium und erwärmt, bis der Niederschlag verschwunden ist. Das beim Abkühlen krystallinisch sich abscheidende Jodblei, welches in reinem Zustande gelb ist, erscheint je nach der Menge des vorhandenen Wismuths dunkelorange bis hochroth gefärbt. Auf diese Weise lassen sich noch 0,02 mg Wismuth erkennen. Es wird zu

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 683 (1896). — [2]) Ibid. 1091. — [3]) Crookes, Select Methods, S. 363.

empfehlen sein, die gleiche Menge von reinem Bleinitrat in derselben Weise als Jodblei zu fällen, um einen Vergleich zwischen den Farbentönen anstellen zu können.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuths.

Aus einer nur Wismuth enthaltenden salpetersauren Lösung fällt man nach der Verdünnung mit Wasser (gleichgültig, ob hierdurch ein basisches Nitrat fällt oder nicht) durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat basisches Wismuthcarbonat, kocht, filtrirt, äschert das Filter getrennt ein, befeuchtet die Asche mit Salpetersäure, verdampft und glüht nach Hinzufügen des Niederschlages. Der Rückstand wird als Wismuthoxyd, Bi_2O_3, gewogen. Schwefelsäure oder Salzsäure dürfen in der Lösung nicht zugegen sein, weil in diesem Falle basisches Wismuthsulfat oder Wismuthoxychlorid mit ausfallen würden, welche nicht in Carbonat umgewandelt werden.

Die Bestimmung als Oxychlorid siehe bei der Trennung des Wismuths von Kupfer. Die Fällung als Superhydroxyd siehe unten bei der Trennung des Wismuths von Kupfer und von Blei.

Wismuth direct als Metall auf elektrolytischem Wege in grösserer Menge behufs Bestimmung abzuscheiden, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Ebenso wenig giebt es eine directe Titrirmethode für dieses Metall, und die indirecten Verfahren sind nicht zu empfehlen.

Trennung des Wismuths von Kupfer.

1. Zu der schwach salpetersauren, wenn nöthig, durch Abdampfen vom Säureüberschuss befreiten Lösung setzt man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure oder etwas Chlorammonium und fällt durch Zusatz von viel Wasser das Wismuth als Oxychlorid. Dasselbe wird auf einem bei 100^0 getrockneten Filter mit Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugefügt hat (um die theilweise Zersetzung des Niederschlages zu verhindern), gewaschen und bei 100^0 bis zum constanten Gewichte getrocknet.

2. Durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd[1]. Die salpetersaure Auflösung der Metalle wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und in eine Mischung von 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3 proc.) und 30 ccm concentrirtem Ammoniak getröpfelt. Man lässt den mattgelben Niederschlag von Wismuthsuperoxyd nach dem Absetzen einige Minuten stehen, fügt 100 ccm Wasser hinzu und filtrirt. Als Waschflüssigkeit benutzt man zuerst eine Mischung von 2 Vol. Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 8 Vol. Wasser, darauf warmes, verdünntes Ammoniak (1 : 8) und zuletzt heisses Wasser. Das Waschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser keinen Verdampfungsrückstand

[1]) Jannasch und Lesinsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2908 (1893).

auf Platin mehr hinterlässt und das Filter, namentlich dessen Rand, nicht mehr die geringste blaue Kupferfärbung zeigt. Wenn es auf hohe Genauigkeit ankommt, löst man in Salpetersäure und wiederholt die Fällung. Den getrockneten Niederschlag glüht man in der bei Blei (S. 25) angegebenen Art im Platintiegel. Das Wasserstoffsuperoxyd darf keine durch Ammoniak fällbaren Verunreinigungen enthalten.

Nach der Verjagung des Ammoniaks wird das Filtrat mit Schwefelsäure eingedampft und das Kupfer als Sulfid gefällt oder durch Elektrolyse abgeschieden. Die vorstehende, in der Kälte auszuführende Fällung hat den Vortheil, dass der Wismuthniederschlag bei einmaliger Fällung gleich sehr rein erhalten wird.

Man kann den Niederschlag auch, nachdem er in der Kälte erzeugt worden ist, 5 bis 10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzen und dann auf Zusatz von 50 ccm kochendem Wasser heiss abfiltriren, wobei er eine dichtere Beschaffenheit annimmt und sich leichter auswaschen lässt. Man wäscht zunächst mit einer Mischung von 2 Vol. Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. Ammoniak und 8 Vol. heissem Wasser und danach mit warmem Wasser vollständig aus. Noch leichter gestaltet sich die Auswaschung, wenn dem in der Kälte gefällten Niederschlage vor dem Erhitzen 2 bis 3 g Hydroxylaminchlorid zugesetzt werden, wobei er aus dem körnig-amorphen Zustande in einen krystallinischen übergeht und die gelbliche Farbe sich in eine weisse verwandelt. Da aber unter diesen Umständen Spuren von Kupfer hartnäckig zurückgehalten werden, so ist eine abermalige Fällung unerlässlich.

Trennung des Wismuths von Quecksilber.

Siehe die bei Quecksilber angegebenen Methoden (S. 63 u. 64).

Die Trennung mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (nach Jannasch) wird genau so ausgeführt, wie die Trennung des Quecksilbers von Blei (s. Quecksilber S. 67). Eine einmalige Fällung genügt. Das Filtrat wird durch Erhitzen von überschüssigem Ammoniak befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und das Quecksilber als Sulfid gefällt.

Vanino und Treubert[1]) versetzen die salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid und Wismuthoxychlorid mit einem Ueberschuss einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und käuflicher unterphosphoriger Säure, welche einen Tropfen der letzteren auf je 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthält, lassen eine Stunde stehen und filtriren das ausgefällte Quecksilberchlorür ab, welches rasch mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit kaltem Wasser gewaschen und darauf bei 105° getrocknet wird. Das Filtrat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit unterphosphoriger Säure versetzt und unter beständigem

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 129 (1898).

Umrühren über der freien Flamme so lange erwärmt, bis die über dem schwarzen, metallischen Wismuthniederschlag stehende Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat und auf Wasserzusatz keine weisse Trübung mehr entsteht. Man drückt den schwammigen Niederschlag mit dem Glasstabe zusammen, weil er sonst beim Trocknen leicht eine partielle Oxydation erleidet, filtrirt auf einem gewogenen Filter oder im Gooch-Tiegel, wäscht mit Wasser aus, verdrängt dieses durch Alkohol und trocknet bei 105°. Die Methode zeichnet sich durch rasche Ausführbarkeit und Genauigkeit aus.

Trennung des Wismuths von Blei.

1. Abscheidung des Bleies als Sulfat. Die durch Abdampfen concentrirte salpetersaure Lösung wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass alles Wismuth gelöst ist, wobei das Blei sich zum Theil als Chlorid abscheidet. Die Menge der Salzsäure muss so gross sein, dass eine auf einem Uhrglase herausgenommene Probe der klaren Flüssigkeit durch einige Tropfen Wasser nicht getrübt wird. Tritt dieses ein, so muss noch mehr Salzsäure zugesetzt werden. Die herausgenommene Probe wird in die Schale zurückgegossen und das Uhrglas mit wenig Alkohol ausgespült. Darauf wird verdünnte Schwefelsäure zugefügt und unter Umrühren einige Zeit stehen gelassen, damit das Chlorblei sich in Sulfat verwandeln kann, wonach man unter Umrühren etwas Alkohol (spec. Gewicht 0,8) zufügt. Sobald das Bleisulfat sich abgesetzt hat, filtrirt man es ab und wäscht es zuerst mit Alkohol, dem man eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt hat, und zuletzt mit reinem Alkohol aus. Da der Niederschlag etwas Wismuth zurückhält, so schmilzt man ihn mit Soda, wäscht die Schmelze mit Wasser aus, löst in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure und wiederholt die Fällung.

Die beiden alkoholischen Filtrate versetzt man mit einer grossen Menge Wasser, wodurch das Wismuth als Oxychlorid gefällt wird.

2. Abscheidung des Wismuths als basisches Nitrat. Man dampft die salpetersaure Auflösung bis zur Syrupdicke ein, fügt wenig Wasser hinzu, rührt um und verdampft von neuem. Diese Operation wiederholt man drei- bis viermal, bis der trockene Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht, und übergiesst denselben alsdann mit einer kalten Auflösung von 1 g Ammoniumnitrat in 500 ccm Wasser. Man rührt gut um und lässt etwa eine Stunde stehen. Dann wird filtrirt, der Niederschlag von basischem Wismuthnitrat mit Ammoniumnitratlösung (1 : 500) gewaschen, getrocknet und im Porcellantiegel unter den S. 104 angegebenen Vorsichtsmaassregeln durch Glühen in Wismuthoxyd verwandelt.

Im Filtrate wird Blei entweder durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Sulfid, oder durch Schwefelsäure als Sulfat (s. Blei S. 18), oder nach S. 24 als Superoxyd gefällt.

3. Trennung im Bromstrome[1]). Diese Methode gründet sich auf die Beobachtung, dass die Temperaturen, bei welchen die beiden Bromverbindungen destilliren, so weit aus einander liegen, dass es möglich ist, das Wismuthbromid vollständig abzudestilliren, ohne Bleibromid zu verflüchtigen. Bei den Chloriden ist dieser Punkt, wie Steen[2]) gezeigt hat, durch Erhitzen mittelst einer Flamme unmöglich zu treffen.

Man verdampft die salpetersaure Lösung der beiden Metalle zur Trockne, löst in 100 bis 125 ccm Wasser auf Zusatz der nöthigen Menge Salzsäure, fügt einige Tropfen rother rauchender Salpetersäure hinzu und fällt heiss mit Schwefelwasserstoff. Die Sulfide werden auf einem bei 100^0 getrockneten Filter gesammelt, mit warmem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, darauf mit dem Filter zunächst in einer flachen Porcellanschale und schliesslich in dem zum Wägen bestimmten Glase getrocknet und zwar so lange, bis nach viertelstündiger Erhitzung die Gewichtsabnahme nur noch einige Milligramm beträgt. Das Trocknen der Sulfide muss ohne Verzug geschehen, weil dieselben durch Einwirkung der Luft in der Art verändert werden, dass beim Erhitzen im Bromstrome sich nichtflüchtige Oxybromide des Wismuths bilden. Es ist deshalb zweckmässig, die Operationen so einzurichten, dass Fällung und Bromdestillation an demselben Tage ausgeführt werden können.

Nach dem Trocknen bringt man die Hauptmenge der Sulfide vorläufig in ein flaches Porcellanschälchen und wägt das Filter mit den

Fig. 7.

E D C B F b H G c d

noch anhaftenden Theilen des Niederschlages (event. nach erneutem Trocknen) zurück.

Als Zersetzungsröhre benutzt Jannasch den in der Fig. 7 mit *F* bezeichneten Apparat aus schwer schmelzbarem Glase[3]), in dessen aufwärts gebogenen Schenkel *b* (durch welchen die Substanz eingeführt wird) eine rechtwinkelige Verbindungsröhre eingeschliffen ist, während das Ableitungsrohr mit einem mit Kugel versehenen Vorstoss *c* ebenfalls durch Einschliff verbunden ist.

---

[1]) Jannasch und Etz, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 124 (1892). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 533. — [3]) In Ermangelung desselben kann die Zersetzung auch im Porcellanschiffchen in einem schwer schmelzbaren Glasrohre vollzogen werden.

Bevor man das getrocknete Sulfidgemisch in den Apparat bringt, ist es von Vortheil, dasselbe hinreichend zu zerkleinern, um nach dem Einfüllen eine gleichmässige Vertheilung bewirken zu können. Nur auf diese Weise wird eine durchgreifende und rasche Einwirkung des Broms erzielt und ein Spritzen der Masse verhütet.

Der Bromstrom wird erzeugt, indem man einen Kohlensäurestrom (oder auch Luftstrom) durch wasser- und chlorfreies Brom leitet, wozu der in der Figur abgebildete Apparat dient. *B* ist mit concentrirter Schwefelsäure beschickt und trägt ein in der unteren Hälfte mit Chlorcalcium, in der oberen mit Doppelspathstückchen (zum Zurückhalten von Salzsäuredämpfen) gefülltes Rohr *d*; der so getrocknete Kohlensäurestrom beladet sich in *C* mit Bromdämpfen, welche in dem mit Glasperlen gefüllten Rohre *D* durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet und in dem mit Glaswolle gefüllten Rohre *E* von etwa mit übergerissener Schwefelsäure befreit werden.

Der Apparat wird vervollständigt durch Vorlegen der Kugel *G* und der drei mit eingeschliffenen Stöpseln versehenen Volhard'schen Absorptionskölbchen *H*. Von diesen enthält das letzte, sowie das am Ende aufgestellte Becherglas Alkohol zur Aufnahme des überschüssigen Broms, während die beiden anderen und die Kugel *G* mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser beschickt werden.

Da, wie oben angegeben wurde, die Trocknung des Sulfidgemisches keine absolute war, so ist es vortheilhaft, vor Beginn der Bromirung zunächst einen trocknen Kohlensäurestrom über die Sulfide zu leiten und dabei äusserst gelinde zu erwärmen, um Spuren von hygroskopischem Wasser zu entfernen, welche man mit der Flamme in die Vorlage treibt. Unterlässt man diese Operation, so können sich leicht nichtflüchtige Oxybromide des Wismuths bilden, welche sich als Anflug in dem Zersetzungsrohre zeigen.

Nunmehr beginnt man mit dem Ueberleiten des Broms und giebt dem Gasstrome von Anfang der Operation an eine ziemliche Geschwindigkeit (ca. 300 Gasblasen in der Minute aus einem 6 mm weiten Glasrohre), da ein gewisser Brommangel die Bildung von leicht flüchtigem Wismuthtribromid beeinträchtigen würde. Es empfiehlt sich daher auch, anfangs die Bromflasche *C* in warmes Wasser zu stellen. Man beginnt die Erhitzung, indem man mit der Flamme fächelnd den Schenkel *b* des Zersetzungsrohres erhitzt und gleichzeitig unter denselben eine kleine Flamme stellt, um ein Rückwärtsdestilliren zu verhüten. Darauf schreitet man mit der Erhitzung des Rohres fort und treibt in dem Maasse, als das Bromwismuth abdestillirt, dasselbe mit einer ca. 10 cm hohen Gasflamme in die Vorlage, währenddessen die Spaltflamme unter das Glasrohr *F* gestellt wird. Man erhitzt dasselbe allmählich so lange, bis das zurückbleibende Bleibromid schmilzt; geht aber bei dieser Temperatur nichts mehr über, so erhitzt man keinesfalls stärker, sondern treibt das Wismuthbromid in die Vorlage über

und lässt dann (unter Ausschaltung der Bromflasche) im Kohlensäurestrome erkalten. Gegen Ende der Bromirung und während des Erkaltens kann man die Geschwindigkeit des Gasstromes mässigen. Die Destillationsdauer beträgt $^3/_4$ bis 1 Stunde. Da gefunden wurde, dass die Austreibung des Wismuths am besten gelingt, wenn das Sulfidgemisch eine ziemlich reichliche Menge Schwefel beigemengt enthält, so wird, um dies zu veranlassen, wie oben erwähnt, der Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs eine geringe Menge rauchender Salpetersäure zugesetzt.

Die salpetersaure Wismuthlösung der Vorlagen wird durch den Kohlensäurestrom möglichst von Brom befreit und darauf in einer Porcellanschale bis auf etwa 5 bis 6 ccm eingedampft, mit etwas Wasser verdünnt und, wenn noch unoxydirter Schwefel vorhanden ist, von diesem abfiltrirt. Darauf giesst man die Lösung in ein Gemisch von 30 ccm Ammoniak, 25 bis 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 25 bis 30 ccm Wasser und spült die Schale mit verdünnter Salpetersäure aus. Der mattgelbe Niederschlag von Wismuthsuperhydroxyd setzt sich schnell ab und kann sofort abfiltrirt werden. Er ist vollkommen unlöslich in Wasser, Ammoniak und Ammoniumsalzen, filtrirt sehr gut und lässt sich rasch mit kaltem Wasser, unter anfänglichem Zusatz von etwas Ammoniak, auswaschen. Infolge der genannten Eigenschaften des Niederschlages muss diese Art der Wismuthfällung als die beste angesehen werden, welche bekannt ist. Der Niederschlag wird bei 95° vollständig getrocknet und genau wie der Bleisuperoxydniederschlag (S. 25) geglüht, um in Wismuthoxyd umgewandelt zu werden.

Das im Apparate zurückbleibende Bleibromid ist genügend rein, um direct gewogen zu werden. Diese Wägung würde sich aber wohl eher bei Benutzung des Porcellanschiffchens empfehlen. Genügt die directe Wägung aus irgend einem Grunde nicht, so muss das Bromid gelöst werden. Da dasselbe gegen Salpetersäure äusserst widerstandsfähig ist, so löst man es in frischem Chlorwasser und fällt das Blei entweder als Sulfat oder als Superoxyd, indem man die Lösung in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd giesst (S. 24).

O. Steen, welcher die zahlreichen Methoden zur quantitativen Trennung des Wismuths und Bleies einer vergleichenden Untersuchung unterzogen hat[1]), hat mit den drei im Vorstehenden beschriebenen Methoden die zuverlässigsten Resultate erhalten.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. *1895*, S. 530.

Cadmium.

Qualitativer Nachweis.

Kali- oder Natronlauge fällt weisses, gallertartiges Cadmiumhydroxyd, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Ammoniak bewirkt denselben Niederschlag, der aber im Ueberschuss löslich ist. Kocht man die verdünnte ammoniakalische Lösung, so fällt wieder Hydroxyd aus. Ammoniumsalze verhindern die Fällung gänzlich.

Kalium- oder Natriumcarbonat fällt weisses, im Ueberschuss unlösliches Carbonat. Das durch Ammoniumcarbonat gefällte ist nicht ganz unlöslich im Ueberschuss.

Die Cadmiumcarbonatniederschläge, sowie auch die durch Cyankalium erzeugte Fällung von Cyancadmium ($CdCy_2$), sind in überschüssigem Cyankalium löslich, werden aber aus der Doppelsalzlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt (Unterschied von Kupfer), während überschüssige Salpetersäure keinen Niederschlag giebt (Unterschied von Silber).

Die leichte Reducirbarkeit und Flüchtigkeit des Cadmiums wird häufig zum Nachweis desselben mittelst des Löthrohres benutzt. Schmilzt man eine cadmiumhaltige Verbindung mit Soda auf der Kohle, so oxydirt sich das verflüchtigte Metall und beschlägt die Kohle mit einem dunkelgelben bis rothbraunen Anflug. Da aber Cadmium und Zink meist zusammen vorkommen, so darf man das Blasen nicht so lange fortsetzen, bis sich der dicke weisse Beschlag von Zinkoxyd bildet, weil letzterer sonst den sich zu Anfang der Operation bildenden Cadmiumoxydbeschlag verdecken würde.

Schwefelwasserstoff fällt hellgelbes Schwefelcadmium, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, von concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure, sowie von kochender verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) aber gelöst wird und durch letzteres Mittel von Schwefelkupfer zu trennen ist. Die durch Schwefelwasserstoff zu fällenden Lösungen dürfen daher nicht zu sauer sein. Das Sulfid ist ferner unlöslich in Schwefelammonium und Cyankalium.

Im Gang der qualitativen Analyse wird Cadmium neben den vorhergehenden Metallen dieser Gruppe in der Weise erkannt, dass man

die Schwefelmetalle mit Salpetersäure auskocht, wobei alle, ausser Quecksilbersulfid, sich lösen, darauf nach einander Blei als Sulfat, Silber als Chlorid, und Wismuth durch Ammoniak als Hydroxyd abscheidet, wonach die blaue ammoniakalische Lösung mit Cyankalium entfärbt und schliesslich mit Schwefelwasserstoff versetzt wird, welcher Cadmiumsulfid fällt. Als sehr gute Trennung des Kupfers von Cadmium empfiehlt sich die Reduction des ersteren als Kupferwasserstoff durch unterphosphorige Säure (s. S. 75).

Um kleine Mengen von Cadmium in einer Lösung nachzuweisen, versetzt Kohn [1]) die Lösung mit Cyankalium und unterwirft sie einem Strome von einigen Hundertel Ampère, wodurch noch 0,0001 g Metall auf Platin niedergeschlagen werden kann. Zur Charakterisirung des Beschlages löst man denselben in wenig Salzsäure und fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Cadmiums.

1. Als Cadmiumoxyd. Man fällt die kochende Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumcarbonat (Natriumcarbonat ist weniger geeignet, weil dieses sich schwerer durch Auswaschen entfernen lässt), kocht die Flüssigkeit 15 Minuten lang, wobei der Niederschlag von Cadmiumcarbonat körnig wird, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus und trocknet. Wegen der leichten Reducirbarkeit des Cadmiumoxyds und der Leichtflüchtigkeit des Metalls muss das Filter so viel wie möglich vom Niederschlage befreit und erst nach dem Befeuchten mit Ammoniumnitrat eingeäschert werden. Man kann auch die dem Filter noch anhaftenden Spuren des Niederschlages in wenig Salpetersäure lösen, diese Lösung im gewogenen Tiegel verdampfen, dann erst die Hauptmenge des Niederschlages hinzufügen und glühen. Sehr empfehlenswerth ist bei dieser Bestimmung die Anwendung des Gooch-Tiegels anstatt des Papierfilters. Das Glühen muss, da die vollständige Austreibung der Kohlensäure schwierig erfolgt, bis zur Gewichtsconstanz und unter sorgfältiger Ausschliessung reducirender Gase geschehen.

2. Als Schwefelcadmium. Die nicht zu saure Lösung wird bei gelinder Wärme mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Da in dem Maasse, als das Cadmium ausgeschieden wird, die freie Säure in der Flüssigkeit zunimmt, so stumpft man dieselbe während der Operation durch Natriumcarbonat ab. Ueber das beste Säureverhältniss siehe den Artikel Zink. Das Filtrat muss durch Zusatz von viel Schwefelwasserstoffwasser auf vollständige Ausfällung geprüft werden. Der Niederschlag wird auf tarirtem Filter zuerst mit wenig Salzsäure und Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser, schliesslich mit reinem Wasser ausgewaschen und bei 100^0 getrocknet. Enthält der Niederschlag

---

[1]) Crookes, Select Methods, S. 300.

freien Schwefel, so behandelt man ihn wie im gleichen Falle den Quecksilbersulfidniederschlag (s. S. 48).

Bestimmung des Cadmiums durch Elektrolyse.

Aus saurer Lösung des oxalsauren Doppelsalzes (Classen). Man fügt zu der in einer polirten Platinschale befindlichen, 20 bis 25 ccm betragenden Lösung des Cadmiumsalzes eine heisse Lösung von 10 g Ammoniumoxalat in 80 bis 100 ccm Wasser und elektrolysirt mit einem Strome von $ND_{100} = 0,5$ bis 1 Amp. bei 3 bis 3,4 Volt Spannung und einer Temperatur von 70 bis 75°, wobei man gleich nach Beginn der Zersetzung Oxalsäure auf das Uhrglas giesst (vergl. S. 76) und nun während der ganzen Dauer der Operation (3 bis $3^1/_2$ Stunden für 0,15 bis 0,16 g Metall) die Lösung schwach sauer hält. Das Ende der Fällung ist durch Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten Probe mit Schwefelwasserstoff zu erkennen. Das Waschen geschieht bei geschlossenem Stromkreis. Die Niederschläge sind glänzend hell.

In der Lösung des Cyankaliumdoppelsalzes [1]). Die mit reinem Cyankalium bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages und dann noch mit einem Ueberschuss versetzte Lösung wird auf 150 ccm verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0,5 Amp. und 4,7 bis 5 Volt elektrolysirt, wozu 6 bis 7 Stunden erforderlich sind. Die Endreaction wird in einer Probe mit Schwefelwasserstoff ausgeführt; man treibt zweckmässig vorher die Blausäure durch Kochen mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure aus, weil die Cyankaliumlösung durch den Strom mehr oder weniger gebräunt wird und dadurch die directe Reaction mit Schwefelwasserstoff gestört werden kann. Das Auswaschen kann nach Unterbrechung des Stromes geschehen.

Trennung des Cadmiums von Wismuth.

1. Man fällt das Wismuth als Oxychlorid (S. 104) und im Filtrate das Cadmium durch Schwefelwasserstoff.

2. Die verdünnte Lösung wird mit einem geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat, darauf mit Cyankalium versetzt und gelinde erwärmt. Das ungelöst bleibende Wismuthcarbonat kann nicht direct geglüht werden, weil es Alkali zurückhält. Man muss es deshalb vorher lösen und wieder fällen.

Aus der Lösung in Cyankalium fällt man nach Zersetzung dieses Salzes durch Säure das Cadmium als Sulfid.

Durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd [2]). Die Trennung ist derjenigen des Kupfers von Wismuth analog. Man giesst die 25 bis

---

[1]) Beilstein und Jawein, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 446 (1879); Wallace u. Smith. — [2]) Jannasch u. Röttgen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 302 (1895).

30 ccm betragende salpetersaure Lösung der Metalle, welche ca. 5 ccm freie Salpetersäure enthält, in eine Mischung von 25 ccm concentrirtem Ammoniak und 30 bis 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd (von 3 bis 4 Proc.), in dünnem Strahle unter fortwährendem Umrühren ein, wobei sich unter Sauerstoffentwickelung das wasserhaltige Wismuthsuperoxyd sofort zu Boden setzt. Man rührt den Niederschlag noch mehrmals auf, bringt ihn aufs Filter und wäscht zuerst mit Ammoniakwasser, dann mit kaltem Wasser vollständig aus. Da der Niederschlag noch ca. 0,5 bis 0,6 Proc. Cadmium enthält, löst man ihn in heisser Salpetersäure (1 : 4 Wasser), welcher man etwas Wasserstoffsuperoxyd zufügt, auf, verdampft zur Trockne, löst in 30 ccm Wasser auf Zusatz von 5 ccm Salpetersäure, wodurch das Verhältniss der ursprünglichen Lösung annähernd hergestellt ist, und fällt von neuem. Sollten bei der Auflösung des Wismuthniederschlages einige braune Flöckchen ungelöst auf dem Filter zurückbleiben, was nur vorkommt, wenn man kein Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, so löst man dieselben in einigen Tropfen concentrirter warmer Salpetersäure. Die Weiterbehandlung des Niederschlages ist die gleiche wie die für Bleisuperoxyd (S. 52) angegebene. Enthielt das Wasserstoffsuperoxyd Kieselsäure, so befindet sich diese im Wismuthniederschlage. Man löst daher letzteren (nachdem man, um sich von der Gewichtsconstanz zu überzeugen, zweimal bis zum Schmelzen erhitzt hat) in verdünnter Salpetersäure, verdampft bis zur Staubtrockne (siehe Kieselsäurebestimmung), löst in salpetersäurehaltigem Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab, deren Gewicht in Abzug zu bringen ist.

Die vereinigten Filtrate vom Wismuthniederschlag werden zur Trockne verdampft und die Ammoniumsalze durch Erhitzen verjagt; hierbei muss, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, die Temperatur anfangs sehr langsam gesteigert werden. Um sicher zu sein, dass alle Ammoniumsalze entfernt sind, löst man den Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Salzsäure und erhitzt den Abdampfungsrückstand aufs neue. Darauf löst man in ca. 100 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, fällt mit Kaliumcarbonat und bestimmt das Cadmium als Oxyd, wie S. 111 angegeben.

Trennung von Cadmium und Wismuth im Bromstrome [1]. Die Sulfide [2] werden in derselben Weise behandelt, wie dies bei der Trennung des Wismuths von Blei (S. 107) beschrieben wurde. Die Vorlagen werden mit einer im Verhältniss von 1 Thl. Säure auf 2 Thle. Wasser verdünnten Salzsäure beschickt. Die Einwirkung des Broms beginnt schon in der Kälte, muss jedoch bald durch mässiges Erhitzen mit der Flamme unterstützt werden, wobei zeitweilig im Rohr eine fahlgelbe Flammenerscheinung auftritt. Gegen Ende der Operation

---

[1]) Jannasch u. Etz, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3746 (1891). — [2]) Bezüglich des Einflusses der freien Säure auf die Cadmiumsulfidlösung vergl. S. 111.

muss zu starkes Erhitzen vermieden werden, weil sonst kleine, lebhaft flimmernde Blättchen von Cadmiumbromid mit dem Gasstrome fortgeführt werden. Die Ueberführung des Wismuths in die Vorlagen dauert etwa eine halbe Stunde. Die Weiterbehandlung der Lösung siehe bei Wismuth S. 109.

Das Cadmiumbromid wird zunächst im Apparat gewogen, dann in Salzsäure gelöst und mit Kaliumcarbonat gefällt, siehe S. 111.

Trennung des Cadmiums von Kupfer.

1. Man kocht die Sulfide mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) so lange, bis der Niederschlag rein schwarz erscheint. Schwefelkupfer bleibt zurück und wird als Sulfür bestimmt; aus der Lösung des Cadmiums fällt man dieses entweder als Carbonat oder nach starker Verdünnung als Sulfid.

2. Man versetzt die schwefelsaure Lösung der beiden Metalle mit Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung, kocht, bis der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt ist, und bestimmt das abfiltrirte Kupfersulfür als solches (vergl. Kupfer S. 73).

Im Filtrate kann Cadmium als Sulfid gefällt werden.

3. Eine bequeme Methode der Trennung beider Metalle beruht auf der Anwendung von unterphosphoriger Säure zur Fällung des Kupfers (siehe Kupfer S. 75) als Kupferwasserstoff bezw. Kupfer. Im Filtrate fällt man das Cadmium mit Schwefelwasserstoff und wägt es als Sulfid.

4. Die Lösung wird, wenn nöthig, mit Natronlauge neutralisirt und mit Cyankalium versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Durch Schwefelwasserstoff wird alsdann das Cadmium als Sulfid gefällt, welches nach dem Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser in Salzsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und mit Kaliumcarbonat gefällt wird.

Das Filtrat wird durch Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure oder mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure von den Cyanverbindungen befreit und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt.

5. Wells[1]) fügt zur neutralen, von Ammoniumsalzen freien Lösung Natriumthiosulfat, bis die Lösung entfärbt ist, darauf Natriumcarbonat, wodurch Cadmiumcarbonat ausfällt. Durch Kochen des mit Salzsäure angesäuerten Filtrats fällt Kupfer als Sulfür aus.

6. **Durch Elektrolyse.** Freudenberg's Angaben, wonach die quantitative Trennung des Kupfers von Cadmium in schwefelsaurer Lösung möglich ist, wenn die Elektrodenspannung 2 Volt nicht überschreitet, wurden im Laboratorium der Aachener Hochschule geprüft,

[1]) Chem. News 64, 294 (1891).

wobei sich ergab, dass eine Maximalspannung von 1,85 Volt die zweckmässigste ist. Die Lösung muss auf 120 ccm ca. 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,09) enthalten. Da unter den gegebenen Bedingungen die Stromstärke eine sehr geringe ist ($ND_{100} = 0{,}05$ bis 0,07 Amp.), so dauert die Abscheidung des Kupfers ziemlich lange, ca. 24 Stunden; Erwärmen beschleunigt die Ausfällung.

Die Lösung kann man zur Fällung des Cadmiums nach dem Neutralisiren direct in die Doppeloxalat- oder in die Cyanidlösung verwandeln (S. 112).

In salpetersaurer Lösung geht die Trennung der beiden Metalle schneller von statten. Man giebt zu 150 ccm der Lösung 5 ccm Salpetersäure und fällt bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von etwa 1 Amp. bei 2,8 bis 2,9 Volt.

Die Präparirung der von Kupfer befreiten Lösung zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums geschieht wie vorhin, jedoch mit dem Unterschiede, dass, wenn man die Oxalatmethode anwenden will, die Salpetersäure zuerst durch Verdampfen mit Schwefelsäure ausgetrieben werden muss.

Trennung des Cadmiums von Quecksilber.

1. Man fällt das Quecksilber bei Gegenwart von Salzsäure durch phosphorige Säure nach der bei Quecksilber (S. 47) angegebenen, oder schneller nach der S. 64 beschriebenen Methode. Im Filtrate wird Cadmium durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

2. Durch Behandeln der Sulfide mit Salpetersäure. Die Sulfide werden zweckmässig aus verdünnter, schwach angesäuerter salpeter- oder schwefelsaurer Lösung gefällt; aus salzsaurer Lösung würde das vollständige Auswaschen der Salzsäure zu umständlich sein. Das Quecksilber muss als Oxydsalz vorhanden sein. Man kocht den vom Filter in ein Glas gespülten Sulfidniederschlag etwa eine halbe Stunde mit völlig chlorfreier Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, aus, löst den Rückstand in Königswasser und bestimmt das Quecksilber nach einer der S. 46 beschriebenen Methoden.

Im Filtrate kann Cadmium durch Kaliumcarbonat gefällt werden.

Die **elektrolytische Trennung** des Quecksilbers von Cadmium gelingt nach Smith und Wallace[1]) in der Lösung der Doppelcyanide unter folgenden Bedingungen: Die Temperatur der Lösung muss ca. 65° betragen; hierbei wird nur das Quecksilber niedergeschlagen, während in der Kälte Cadmium ebenfalls gefällt wird. Man fügt zur Lösung, die etwa 0,2 g Quecksilber enthält, 2 bis 3 g Cyankalium und elektrolysirt mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}02$ bis 0,08 Amp. Die Fällung dauert 3 bis 3½ Stunden.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 612 (1895).

Trennung des Cadmiums von Blei.

1. Durch Schwefelsäure. Die Abscheidung des Bleies als Sulfat geschieht genau nach der bei der Trennung des Kupfers von Blei angegebenen Methode (S. 91).

2. Durch Cyankalium. Aus der salpetersauren, verdünnten Lösung fällt man beide Metalle durch Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss und erwärmt auf Zusatz von Cyankalium. Das Bleicarbonat wird abfiltrirt, ausgewaschen und, da es alkalihaltig ist, in Salpetersäure wieder gelöst und als Sulfat bestimmt. Das Cadmium wird im Filtrate vom Bleicarbonat durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt.

3. Durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd[1]). Das Verfahren gleicht in der Hauptsache demjenigen, welches bei der Trennung des Cadmiums von Wismuth (S. 112) beschrieben wurde. Der anfänglich schwarzbraune Niederschlag von wasserhaltigem Bleisuperoxyd färbt sich bald rothgelb und setzt sich schnell ab. Man lässt ihn vier bis fünf Stunden stehen und rührt während dieser Zeit mehrmals auf. Nach dem Auswaschen mit Wasser löst man ihn, da er noch Cadmium enthält, in verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd auf, verdampft und wiederholt die Fällung (s. S. 113). Zur Auflösung des ersten Bleiniederschlages empfiehlt Jannasch, denselben auf dem Filter mit heisser verdünnter Salpetersäure zu durchfeuchten und sogleich einige Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd darauf zu giessen, worauf der Niederschlag sich sofort zu lösen beginnt. Während der hierbei auftretenden lebhaften Sauerstoffentwickelung muss der Trichter bedeckt bleiben. Die Operation ist, wenn nöthig, zwei- bis dreimal zu wiederholen.

Cadmium wird, wie S. 113 angegeben, bestimmt.

4. **Durch Elektrolyse.** Man scheidet das Blei als Superoxyd in salpetersaurer Lösung ab und verfährt wie zur Trennung des Bleies von Kupfer (S. 91), schlägt aber das Blei nicht, wie dort angegeben, in zwei Operationen, sondern auf einmal auf die als Anode dienende Platinschale nieder.

In der abgegossenen Lösung kann das Cadmium nach einer elektrolytischen Methode abgeschieden werden, nachdem man aber vorher die Salpetersäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure entfernt hat.

Trennung des Cadmiums von Silber.

1. Das Silber wird durch Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss, und im Filtrate Cadmium als Carbonat gefällt.

---

[1]) Jannasch u. Röttgen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 305 (1895).

2. Die mit Natronlauge fast neutralisirte Lösung versetzt man mit so viel Cyankalium, dass der Niederschlag sich wieder löst. Darauf säuert man mit Salpetersäure an, filtrirt das abgeschiedene Cyansilber ab und bestimmt es als solches (S. 92).

Aus dem Filtrate verjagt man die überschüssige Säure möglichst und fällt das Cadmium mit Schwefelwasserstoff.

3. Will man in salpetersaurer Lösung das Silber elektrolytisch fällen, so darf die Spannung 2 Volt nicht überschreiten.

Bestimmung des Cadmiums im Cadmiumstaub.

Wegen des grossen Zinkgehaltes dieses Nebenproductes der Zinkhütten giebt eine einmalige Fällung des Cadmiums als Sulfid stets zu hohe Werthe. Minor[1]) empfiehlt daher folgendes Verfahren. Man löst 20 g Cadmiumstaub, unter Vermeidung eines zu grossen Säureüberschusses, in Salzsäure, filtrirt, bringt auf 1 Liter und fällt 50 ccm der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der auf gewogenem Filter mit heissem Wasser gewaschene Niederschlag wird bei 110° getrocknet, gewogen, wieder in Salzsäure gelöst und gefällt. Nachdem man die Operation im Ganzen viermal ausgeführt hat, erhält man einen Niederschlag von constantem Gewichte.

Um beim Fällen des Cadmiumsulfids das zweckmässige Säureverhältniss zu haben, berechnet man am besten, wie beim Artikel Zink angegeben, die zum Lösen anzuwendende Menge Salzsäure und verdünnt auf 250 ccm. Ein Behandeln des Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff ist unnöthig.

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 1376 (1889).

Arsen.

Qualitativer Nachweis.

Für geringe Mengen ist nach wie vor das von Marsh angegebene Verfahren das geeignetste. Man kann es ausführen mit metallischem Zink, Magnesium, Natriumamalgam oder Aluminium. Die grösste Sorgfalt ist natürlich auf die Verwendung einer Säure und eines Metalles zu legen, welche absolut arsenfrei sind. Bei der Schwefelsäure bietet dies keine Schwierigkeit, da man sie eventuell in verdünntem Zustande durch Schwefelwasserstoff von Arsen befreien kann. Wendet man das früher ausschliesslich benutzte Zink an, so ist eine Prüfung desselben mit reiner Säure unerlässlich; erweist es sich als arsenhaltig, so ist die Reinigung eine umständliche Operation, selbst durch das von L'Hôte [1]) angegebene Verfahren, wonach man auf das geschmolzene Zink 1 bis $1^1/_2$ Proc. wasserfreies Chlormagnesium werfen und danach granuliren soll. Auf der anderen Seite hat ein Zink, welches vollständig frei von fremden Metallen ist, den bekannten Nachtheil, dass es mit Schwefelsäure eine zu langsame Wasserstoffentwickelung giebt. Diesem Uebelstande kann durch Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid zwar abgeholfen werden, allein Thiele [2]) hat gezeigt, dass sowohl dieser Zusatz, als auch die Benutzung von vorher platinirtem oder versilbertem Zink, die Empfindlichkeit des Arsennachweises, wohl infolge der Bildung von Arsenplatin, beeinträchtigt. L'Hôte empfiehlt, dem reinen Zink Spuren von Eisen dadurch zuzusetzen, dass man das geschmolzene Metall mit einem eisernen Stabe umrührt, wodurch es bedeutend activer wird.

Magnesium, an Stelle von Zink angewendet, hat den Vortheil, dass es völlig frei von Arsen und Antimon im Handel vorkommt und eine lebhafte Wasserstoffentwickelung liefert. Immerhin muss bei der Prüfung des Apparates darauf geachtet werden, ob nicht ein schwarzer

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] 22, 508 (1891). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 265, 55 (1891); Dissert., Halle 1890.

Fleck von Silicium erhalten wird, da siliciumhaltiges Magnesium mit Säuren Siliciumwasserstoff entwickelt, welcher durch Erhitzen in ähnlicher Weise zersetzt wird wie Arsen- und Antimonwasserstoff. Der Siliciumbeschlag ist in einem Tropfen Salpetersäure oder Königswasser unlöslich, ist also leicht von Arsen oder Antimon zu unterscheiden.

Die Entwickelung von Wasserstoff aus alkalischer Lösung mittelst Aluminium und concentrirter Kalilauge in der Wärme hat vor derjenigen aus saurer Lösung einmal den Vorzug, dass völlig unverdächtige Reagentien zur Anwendung gelangen, und ferner, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Antimon nur Arsenwasserstoff entwickelt wird. Nach Reichardt und Clark wird Arsensäure in alkalischer Lösung nicht zu Arsenwasserstoff reducirt. Flückiger konnte die Richtigkeit dieser Angabe nicht bestätigen und fand höchstens eine Verzögerung der Reaction.

Bei Benutzung von Natriumamalgam wird der Versuch in der Art ausgeführt, dass man die zu untersuchende Lösung oder die feste Substanz mit etwas Wasser in ein enges Becherglas giebt und ein Stückchen Natriumamalgam von der Grösse eines Weizenkornes hinzufügt, wonach man das Glas so schnell wie möglich mit einem mit verdünnter, schwach angesäuerter Lösung von Silbernitrat getränkten Stück Filtrirpapier oder einem mit dieser Lösung benetzten Porcellantiegeldeckel bedeckt; eine Schwärzung des Papiers oder des Porcellans zeigt die Anwesenheit von Arsen an.

Die Lösung muss deutlich alkalisch gehalten werden, um zu verhindern, dass Antimonwasserstoff entwickelt wird, welcher ebenfalls eine Schwärzung bewirken würde. Die Gegenwart organischer Substanzen stört die Reaction nicht.

Prüft man eine Arsen enthaltende Lösung in einem Marsh'schen Apparat, welcher, anstatt mit Zink und Schwefelsäure, mit chemisch reinem Eisen und Salzsäure beschickt ist, so wird die Hauptmenge des Arsens als solches ausgeschieden und nur Spuren desselben in Arsenwasserstoff übergeführt. Setzt man aber nicht platinirtes Zink hinzu, so wird die Arsenreaction empfindlicher [1]). In dieser Form hat der Versuch also nur Bedeutung, um Arsen in Eisen nachzuweisen. Die Anwendung von Salzsäure und Eisen allein zur Wasserstoffentwickelung gestattet indess, eine Antimon enthaltende Lösung auf Arsen zu prüfen. Letztere entwickelt mit Eisen und Salzsäure keinen Antimonwasserstoff, das Antimonchlorid bewirkt aber nach Thiele [2]) die Bildung von Arsenwasserstoff, welche, wie oben erwähnt, mit Eisen, Salzsäure und Arsenlösung allein nicht stattfindet. Das hierzu benutzte Eisen muss schwefelfrei sein, weshalb elektrolytisch dargestelltes Metall den Vorzug verdient.

In welcher Weise immer der Metallspiegel (in der Glasröhre oder

---

[1]) Sautermeister, Chem.-Ztg. **15**, 1021 (1891). — [2]) Loc. cit.

auf Porcellan) erhalten worden ist, so ist es von Wichtigkeit, die Natur desselben festzustellen. Der Arsenspiegel löst sich beim Betupfen mit Natriumhypochlorit vollständig auf. Da dieses Reagens nur eine beschränkte Haltbarkeit besitzt, so ist es erforderlich, seine Wirkung an einem reinen Arsenspiegel vorher zu prüfen, wenn man nicht vorzieht, dasselbe frisch zu bereiten (durch Verreiben von Chlorkalk mit überschüssiger Lösung von Natriumcarbonat und Filtriren).

Löst man den Arsenbeschlag in einem Tropfen rauchender Salpetersäure (oder gewöhnlicher, concentrirter Säure unter Erwärmen), fügt einen Tropfen Silbernitratlösung hinzu und überschichtet die Mischung vorsichtig mit verdünntem Ammoniak, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine dünne gelbe Schicht von Silberarsenit. Letzteres löst sich sowohl in Ammoniak, als in Salpetersäure, als auch in Ammoniumnitrat, weshalb bei der Neutralisirung der Lösung die beschriebene Vorsicht zu beobachten ist.

Dawydow (S. 122) hat gefunden, dass die Gegenwart von seleniger Säure die Wasserstoffentwickelung im Marsh'schen Apparate bedeutend verlangsamt und die Bildung des Arsenspiegels verhindern kann. Je mehr selenige Säure vorhanden ist, desto undeutlicher wird der Arsenspiegel. Lebhafte Wasserstoffentwickelung oder Durchleiten von freiem Wasserstoff durch den Apparat kann die Deutlichkeit wohl erhöhen, aber selbst unter diesen Umständen ist es nicht möglich, von 0,001 g arseniger Säure einen Spiegel zu erhalten, wenn 0,1 g selenige Säure zugegen ist. Es ergiebt sich hieraus für die Praxis die Nothwendigkeit, bei der Untersuchung von Substanzen, welche Selen neben Arsen enthalten können, wie Schwefelsäure, Schwefelpräparate etc., beide Körper durch Schwefelwasserstoff auszufällen, und mit dem aus dem Niederschlage durch Ammoniumcarbonat ausgezogenen Schwefelarsen die bekannten Arsenreactionen anzustellen.

Besonders müsste bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Tapeten und Stoffen, wo es sich um nur $^1/_{10}$ mg Arsen handeln kann, auf die gänzliche Abwesenheit von Selen genau geachtet werden.

Neben der Marsh'schen Probe sind in neuerer Zeit eine Anzahl anderer Methoden in Gebrauch gekommen, von welchen die bekanntesten die von Gutzeit, Bettendorf und Reinsch sind.

Die Gutzeit'sche Reaction wird in der Weise ausgeführt, dass man das Gefäss, in welchem aus der arsenhaltigen Lösung, Zink und Schwefelsäure das arsenwasserstoffhaltige Wasserstoffgas entwickelt wird, mit Filtrirpapier bedeckt, auf welches man einen Tropfen Silbernitratlösung von bestimmter Concentration sich hat ausbreiten lassen. Enthält die Silberlösung 1 Thl. Silbernitrat in 1 Thl. Wasser, so färbt Arsenwasserstoff den Flecken gelb, während Antimonwasserstoff nur den Rand des Fleckens dunkelbraun bis schwarz färbt. Durch Betupfen des gelben Arsenfleckens mit Wasser färbt er sich schwarz. Wendet man von vornherein eine verdünntere Silberlösung an, so be-

wirken beide Gase Schwärzung des Papiers. Die gelbe Verbindung besteht nach Polek und Thümmel[1]) aus Silberarsen-Silbernitrat, $AsAg_3(AgNO_3)_3$. Die Reaction übertrifft an Empfindlichkeit wohl alle anderen Arsenproben (0,001 mg arsenige Säure sind noch zu erkennen), verliert aber durch den Umstand, dass Schwefel- und Phosphorwasserstoff ähnliche Färbungen geben, an Brauchbarkeit.

Flückiger[2]) und Lohmann[3]) haben die Reaction geprüft, wie sie sich beim Ersatz des Silbersalzes durch Quecksilberchlorid gestaltet. Man betupft ein Stück Filtrirpapier mit einem Tropfen einer gesättigten alkoholischen Quecksilberchloridlösung, lässt den Alkohol verdunsten und wiederholt die Operation vier- bis fünfmal. Das Papier wird über einen kleinen Trichter gespannt und dieser mittelst eines Kautschukstopfens auf einen kleinen Erlenmeyer-Kolben gesetzt, in welchem das zu untersuchende Wasserstoffgas entwickelt wird. Geringe Mengen Arsenwasserstoff erzeugen auf dem Sublimatpapiere einen gelben, grössere Mengen einen rothbraunen Fleck. Betupfen mit Alkohol verändert die Farbe nicht, Wasser lässt sie dunkler erscheinen. Antimonwasserstoff erzeugt in geringer Menge keine Färbung, in grösserer Menge einen braunen, durch Betupfen mit Alkohol verschwindenden Fleck. Rührt ein Fleck von der Einwirkung beider Gase her, so schneidet man denselben aus und legt ihn in 80 proc. Alkohol, wobei die vom Antimon erzeugte Färbung bald verschwindet, während die gelbe, auf Arsen deutende, zum Vorschein kommt. Nur in dem Falle, wo grosse Mengen von Antimonwasserstoff eingewirkt haben, verschwindet der alsdann grauschwarz gefärbte Sublimatfleck durch Alkohol nicht, so dass hier eine Unterscheidung des Arsens nicht mehr möglich ist.

Die Sublimatreaction ist nicht ganz so empfindlich wie die Silbernitratreaction, hat aber vor letzterer den Vorzug, dass sie durch Wasser und Licht nicht beeinflusst wird. Handelt es sich um Nachweis von minimalen Mengen Arsen, welche mit dem Marsh'schen Apparate nicht mehr zu erkennen sind (die Empfindlichkeitsgrenze des letzteren liegt etwa bei 0,01 mg Arsen), so wendet man das Gutzeit'sche Verfahren an. Diese Reactionen eignen sich wegen ihrer erstaunlichen Schärfe zum Nachweise von Arsen in Mineralwassern, sowie besonders zur Untersuchung der Reagentien für forensische Zwecke. Zink, welches nach der Probe von Marsh für rein erklärt werden muss, giebt häufig, mit Silbernitratpapier geprüft, Arsenreaction. Flückiger stellt an ein zum Arsennachweis zu verwendendes Zink die Anforderung, dass das aus ungefähr 10 g des Metalles mit verdünnter Salzsäure entwickelte und während zwei Stunden auf Silbernitrat- und

---

[1]) Arch. Pharm. 222, 8 (1884). — [2]) Ibid. [3] 27 (1889). — [3]) Pharm. Ztg., Berlin, 36 (1892).

Sublimatpapier wirkende Gas bei Lichtabschluss keine Reaction hervorrufen darf.

Die Bettendorf'sche Reaction beruht auf der Reduction der arsenigen Säure mittelst einer stark salzsauren Lösung von Zinnchlorür: $As_2O_3 + 3SnCl_2 + 6HCl = 2As + 3SnCl_4 + 3H_2O$. Das Reagens wird bereitet, indem man zu etwa 5 ccm rauchender Salzsäure, von möglichst hoher Concentration (38 bis 40 Proc.), einige Tropfen Zinnchlorür setzt. Fügt man zu dieser Flüssigkeit einige Tropfen einer arsenige Säure enthaltenden Lösung, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag, dessen Bildung durch Erwärmen beschleunigt wird. Bei geringem Arsengehalt entsteht eine bräunliche Färbung. Tritt letztere auch nach 15 Minuten nicht ein, so ist kein Arsen vorhanden. Es ist noch nicht mit Sicherheit erkannt worden, ob der Niederschlag aus Arsen oder festem Arsenwasserstoff besteht. Arsensäure verhält sich wie arsenige Säure, Antimon giebt unter gleichen Bedingungen keine Reaction, dagegen wirkt die Gegenwart von Quecksilber, Gold, Tellur und Selen störend. Dawydow[1]) hat speciell das Verhalten der selenigen Säure bei dieser Reaction untersucht. Eine Lösung der letzteren von 1 : 1000 giebt mit dem Reagens sofort einen rothen Niederschlag von Selen, welcher die Arsenreaction verdecken kann; in der Verdünnung von 1 : 10000 wird die Lösung braun gefärbt und gleicht einer reducirten Arsenlösung, vergl. auch S. 120.

Die von Reinsch angegebene Probe besteht darin, dass man in die mit Salzsäure (bei Gegenwart von Arsensäure mit dem doppelten Volumen concentrirter Säure) versetzte Lösung einen blanken Kupferstreifen bringt und erhitzt, wobei sich letzterer mit einem eisengrauen, metallglänzenden Ueberzuge von Arsenkupfer, Cu_5As_2, bedeckt, welcher bei Anwesenheit von viel Arsen sich von selbst ablöst, im anderen Falle aber, nach dem Abwaschen, durch Erhitzen mit verdünntem Ammoniak vom Kupfer abgetrennt werden kann. Da andere Körper (Antimon, Selen) ähnliche Ueberzüge auf Kupfer bilden, so darf aus der Bildung des schwarzen Niederschlages noch nicht auf die Gegenwart von Arsen geschlossen werden, sondern erst dann, wenn der schwarze Körper die charakteristischen Arsenreactionen gegeben hat. Die Bedeutung der Probe beruht also darin, dass geringe Mengen Arsen leicht in eine concentrirtere Form gebracht werden können.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens.

1. Als Arsentrisulfid. Ist das Arsen in einer Lösung in der Form von Trioxyd enthalten, so versetzt man die stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser oder leitet, ohne zu erwärmen, Schwefelwasserstoffgas ein, bis

---

[1]) Chem.-Ztg. 19 (1895), Rep. 70.

alles Arsen als Trisulfid gefällt ist. Den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs verjagt man durch einen raschen Strom von Kohlensäure und filtrirt auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter. Zur Entfernung von etwa beigemengtem Schwefel behandelt man den Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser zuerst mit Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol, trocknet bei 110° und wägt.

Will man das Ausziehen des Schwefels umgehen — eine Operation, bei welcher leicht ein Theil des Niederschlages durch das Filter gehen kann, und die nach Friedheim und Michaelis [1]) auch nicht immer zum Ziele führt, weil ein Theil des überschüssigen Schwefels in der Form von Schwefelwasserstoff dem Schwefelarsen hartnäckig anhaftet (vergl. S. 132), — so kann man das Arsentrisulfid mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure oxydiren und diese als Ammonium-Magnesiumarsenat ausfällen (s. unten).

2. Als Arsenpentasulfid. Aus einer nur Arsensäure enthaltenden, mit Salzsäure angesäuerten Lösung fällt Schwefelwasserstoff, in grossem Ueberschusse zugefügt, in der Wärme (auf dem Wasserbade) Arsenpentasulfid aus. Nachdem der Niederschlag bei mässiger Wärme sich abgesetzt hat, filtrirt man ihn auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter und behandelt ihn zur Reinigung von Schwefel wie den Trisulfidniederschlag (vergl. S. 132).

3. Als Ammonium-Magnesiumarsenat. Man macht die Lösung, welche das Arsen nur in Form von Arsensäure enthalten darf, mit Ammoniak alkalisch und versetzt mit Magnesiamischung.

Zur vollständigen Abscheidung des Niederschlages muss derselbe 24 bis 48 Stunden stehen, besonders wenn nur geringe Mengen Arsen vorhanden sind. Bewegen der Flüssigkeit kürzt diese Zeit bedeutend ab. Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und bei 105° auf gewogenem Filter bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wonach er die Zusammensetzung $MgNH_4AsO_4$ hat.

Da das Trocknen bis zur Gewichtsconstanz immer eine langwierige Operation ist, so zieht man das Glühen des Niederschlages, da, wo es möglich ist, vor. Dieses kann auf verschiedene Weise geschehen, wobei alles darauf ankommt, keinen Verlust durch Reduction und Verflüchtigung des Arsens zu erleiden. 1. Man bringt den getrockneten Niederschlag möglichst vollständig vom Filter in einen tarirten Porcellantiegel, äschert das mit Ammoniumnitrat oder Salpetersäure befeuchtete Filter getrennt ein, fügt die Asche zum Niederschlage und befeuchtet denselben mit Salpetersäure. Nach dem Trocknen erhitzt man den Niederschlag bei bedecktem Tiegel einige Zeit im Luftbade bei 130°, steigert dann die Temperatur allmählich und hält sie während zwei Stunden bei ungefähr 400°, damit das Ammoniak, welches sonst

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 526 (1895).

beim Glühen reducirend auf die Arsensäure einwirken würde, vollständig verflüchtigt wird. Danach wird nach und nach bis zur hellen Rothgluth erhitzt. Das Verjagen der Ammoniumsalze kann beschleunigt werden, indem man den Niederschlag nach dem Trocknen in einem Rose-Tiegel im Sauerstoffstrome allmählich zum Glühen bringt und dasselbe zehn Minuten unterhält, wobei indessen auch Vorsicht geboten ist, da Friedheim und Michaelis[1]) bei dieser Operation Verlust durch Verflüchtigung von arseniger Säure, herbeigeführt durch Einwirkung des Wassers auf das Ammonium-Magnesiumarsenat, beobachtet haben. Die Erhitzung muss daher jedenfalls so lange gemässigt werden, bis alles Wasser ausgetrieben ist. 2. Der Verlust durch Reduction und Verflüchtigung, welcher beim Einäschern des Filters zu befürchten ist, kann dadurch vermieden werden, dass man das vom Niederschlage befreite Filter (welches in diesem Falle bei 105° getrocknet und tarirt sein musste), mit der ihm anhaftenden geringen Menge des Niederschlages bei ca. 105° trocknet, wägt und die Gewichtsdifferenz als Ammonium-Magnesiumarsenat in Rechnung bringt, während die Hauptmenge des Niederschlages durch Glühen in Pyroarsenat verwandelt wurde. 3. Am einwandfreiesten ist das Verfahren, wonach man den Arsenniederschlag auf dem Filter in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 löst, das Filter drei- bis viermal mit 5proc. Salpetersäure auswäscht, die Lösung in einem tarirten Porcellan- oder auch Platintiegel auf dem Wasserbade verdunstet, den Rückstand vorsichtig wie unter 1. von Ammoniumsalzen befreit und schliesslich etwa fünf Minuten lang schwach glüht.

Hat man eine Anzahl von Bestimmungen regelmässig zu machen, so empfiehlt es sich, die Filtrationen und Glühungen im Gooch-Tiegel vorzunehmen.

Bestimmung von arseniger Säure neben Arsensäure. Die Eigenschaft der arsenigen Säure, ammoniakalische Silberlösung in der Siedehitze zu metallischem Silber zu reduciren, wird von L. Mayer[2]) benutzt, um arsenige Säure neben Arsensäure in Lösungen zu bestimmen, welche keine sonstigen, unter diesen Verhältnissen reducirend wirkenden Substanzen enthalten. Man kocht die zu untersuchende Lösung eine halbe Stunde mit ammoniakalischer Silberlösung, filtrirt das ausgeschiedene, fein vertheilte Silber ab und wäscht es mit warmem, Ammoniak und Chlorammonium enthaltendem Wasser aus. Sollte sich ein Theil des Silbers in Form eines Spiegels an die Glaswandung festgesetzt haben, so löst man denselben in wenig Salpetersäure auf und fällt das Silber als Chlorid, welches man zu der Hauptmenge des Silbers hinzufügt. Die hier in Frage kommende Menge Chlorsilber ist so gering, dass sie beim Glühen leicht durch die Kohle des Filters

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 505 (1895). — [2]) Crookes, Select Methods, S. 404.

zu Silber reducirt wird. Aus dem Gewichte des metallischen Silbers berechnet sich die Menge arseniger Säure, indem 1 Atom Silber einem Molecül Arsentrioxyd entspricht.

Im Filtrate wird, nach Entfernung des Silbers, die Arsensäure bestimmt und von der gefundenen Menge diejenige abgezogen, welche der aus dem Silber berechneten Menge arseniger Säure entspricht, da letztere bei der Reduction des Silbers in Arsensäure verwandelt worden ist. Die Differenz ergiebt die Menge ursprünglich vorhandener Arsensäure.

Die Versuche, Arsen auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, haben noch zu keinem Resultate geführt.

Maassanalytische Bestimmung des Arsens.

1. Arsenige Säure. Arsenige Säure wird in alkalischer Lösung durch Jodlösung zu Arsensäure oxydirt: $K_3AsO_3 + 2J + H_2O = K_3AsO_4 + 2HJ$. Die vollständige Oxydation setzt voraus, dass die Lösung alkalisch ist, um die sich bildende Jodwasserstoffsäure zu neutralisiren. Ist die Lösung sauer, so neutralisirt man sie zuerst mit reinem Natriumcarbonat und setzt dann eine gesättigte Lösung von reinem Natriumhydrocarbonat behufs Neutralisirung des Jodwasserstoffs hinzu. War die Lösung schon alkalisch, so ist es zweckmässig, sie erst mit reiner Salzsäure zu neutralisiren und dann Natriumhydrocarbonat zuzusetzen, damit man über die Menge freien Alkalis orientirt ist. Darauf versetzt man mit Stärkelösung und titrirt mit Jodlösung von bekanntem Gehalte bis zur bleibenden Blaufärbung. Was das anzuwendende Alkali anlangt, so werden Hydrocarbonate benutzt, weil sie, im Gegensatze zu den normalen Carbonaten, nicht auf die blaue Jodstärke einwirken, und die Endreaction somit schärfer ist. Sie sind ferner leichter frei von Schwefelverbindungen, Sulfiten und Thiosulfaten zu erhalten; da dies beim Kaliumhydrocarbonat in noch höherem Grade zutrifft, so wird von verschiedenen Seiten letzteres dem Natriumsalz vorgezogen.

Eine Methode, arsenige Säure in saurer Lösung zu titriren, wurde von Györy[1]) angegeben. Dieselbe beruht auf der Oxydation der arsenigen Säure in salzsaurer Lösung durch Kaliumbromat:

$$2KBrO_3 + 2HCl + 3As_2O_3 = 2KCl + 2HBr + 3As_2O_5.$$

Als Indicator wird ein Tropfen Methylorangelösung (0,1 g in 100 ccm Wasser gelöst) zugefügt, welcher die saure Lösung rosa färbt. Der erste überschüssige Tropfen Kaliumbromat bewirkt gänzliche Entfärbung der Lösung. Da die Lösung, wie die Zersetzungsgleichung zeigt, auch nach beendeter Reaction sauer bleibt, so muss die Entfärbung des Methylorange hier einer anderen Ursache zugeschrieben

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 415 (1893).

werden als bei der Alkalimetrie, und es ist anzunehmen, dass das aus dem überschüssigen Kaliumbromat und dem vorhandenen Bromwasserstoff sich bildende Brom die Farbe des Methylorange zerstört. Setzt man nach der Entfärbung einen weiteren Tropfen Bromat zu, so färbt sich die Lösung durch das frei gewordene Brom gelb. Die Maassflüssigkeit, welche zehntelnormal ist, wird bereitet, indem man 2,785 g durch Umkrystallisiren gereinigtes und bei 110° getrocknetes Kaliumbromat zu einem Liter auflöst. Nach den von Györy angeführten Belegen kann die Menge der Salzsäure in weiten Grenzen schwanken. Derselbe verwandte bei der Titrirung von 1 proc. Lösungen arseniger Säure gewöhnlich ein gleiches Volumen 10 proc. Salzsäure, bei einigen Versuchen aber auch mit demselben Erfolge das doppelte Volumen. Die Kaliumbromatlösung hat vor der Zehnteljodlösung jedenfalls den Vorzug besserer Haltbarkeit.

2. Arsensäure. Versetzt man die Auflösung eines Arsenats, welche keine freien Säuren ausser Essigsäure enthält, mit Uranacetatlösung, so fällt sämmtliche Arsensäure als blass gelbliches Uranarsenat oder, wenn die Lösung Ammoniumsalze enthält, als Ammonium-Uranarsenat aus, beide in Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren löslich:

$$UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + Na_2HAsO_4 = UrO_2HAsO_4 + 2NaC_2H_3O_2$$

$$UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + Na_2HAsO_4 + NH_4C_2H_3O_2 = UrO_2NH_4AsO_4 + 2NaC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2.$$

Das Ende der Reaction wird in der Weise erkannt, dass man einen Tropfen frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung auf eine Porcellanplatte bringt und denselben mit einem aus der trüben Flüssigkeit herausgenommenen Tropfen betupft, wobei ein Ueberschuss von Uranacetat die braune Färbung des Uranferrocyanids hervorbringt. Das in dem Tropfen suspendirte Uranarsenat ist ohne Einwirkung auf das Ferrocyankalium.

Zur Herstellung der Uranlösung kann Uranacetat oder -nitrat benutzt werden; letztere Lösung zeichnet sich durch grössere Haltbarkeit am Lichte aus. Man löst ca. 38 g krystallisirtes Uranacetat unter Zusatz von 5 ccm Essigsäure (oder ungefähr dieselbe Menge Urannitrat) zu 1 Liter auf. Die Werthbestimmung geschieht mit Hülfe einer abgewogenen Menge reiner arseniger Säure, welche man durch Erhitzen mit starker Salpetersäure in Arsensäure überführt. Man verdampft die überschüssige Säure, macht mit Ammoniak oder Natronlauge schwach alkalisch und säuert mit Essigsäure an. Zu der kalten Lösung lässt man aus der Bürette die Uranlösung zufliessen, bis die Arsensäure zum grössten Theile ausgefällt ist, erhitzt zum Sieden und lässt vorsichtig Uranlösung zufliessen, bis die Endreaction auf der Porcellanplatte sich zeigt. Anstatt bis zur erscheinenden Braunfärbung zu titriren, was meist eine grosse Anzahl von Tüpfelproben erfordert, kann man die Uranlösung auch sofort bis zu einem deut-

lichen Ueberschuss zufügen und darauf aus einer zweiten Bürette mit einer titrirten Arsensäurelösung zurücktitriren, bis die Endreaction eben verschwindet.

Boam[1]) verfährt zur schnellen Bestimmung von Arsen in Erzen in folgender Weise. 1 bis $1^1/_2$ g des gepulverten, bei 100^0 getrockneten Erzes werden mit 20 bis 25 ccm concentrirter Salpetersäure oxydirt, das Ganze zur Trockne verdampft und nach dem Abkühlen mit 30 ccm 30 proc. Natronlauge versetzt. Man kocht auf, filtrirt und bringt das Filtrat auf 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung werden mit einer 10 proc. Lösung von Natriumacetat in 50 proc. Essigsäure angesäuert, gekocht und mit einer Uranacetatlösung titrirt, welche durch Auflösen von 17,1 g des Salzes in 15 ccm concentrirter Essigsäure und Auffüllen zu 2 Liter erhalten, und deren Titer vorher festgestellt wurde.

Die Methode ist anwendbar auf alle arsenhaltigen Erze, welche durch Salpetersäure angegriffen werden (wird aber wohl nur bei eigentlichen Arsenerzen von praktischer Bedeutung sein). Es ist nur darauf zu achten, dass das bei stark eisenhaltigen Erzen auf Zusatz von Natronlauge sich abscheidende, unlösliche Eisenarsenat durch Kochen mit einem Ueberschuss der starken Lauge zersetzt wird, worauf das Eisenoxyd ohne Arsenverlust sich abfiltriren lässt.

Trennung des Arsens.

Allgemein anwendbare Methode. Die älteren Methoden der Trennung des Arsens von den übrigen Metallen sind seit der im Jahre 1881 veröffentlichten Arbeit von Emil Fischer[2]) sämmtlich in den Hintergrund getreten, gegenüber dem daselbst beschriebenen Verfahren, das Arsen in der Form von Trichlorid abzudestilliren. Hierzu muss das Arsen als arsenige Säure vorhanden sein. Da dasselbe im Gange der Analyse aber meist in der Form von Arsensäure erhalten wird, so ist eine Reduction erforderlich, und es ist das Verdienst Fischer's, gezeigt zu haben, dass diese Reduction mit Hülfe von Ferrochlorid sich leicht und vollständig bewirken lässt, dass man also durch Destillation einer Arsensäure enthaltenden Flüssigkeit mit Ferrochlorid und Salzsäure sämmtliches Arsen als Arsentrichlorid in das Destillat überführen kann. Die ursprüngliche Methode hat von verschiedenen Seiten Vereinfachungen und Modificationen erfahren. Ein Uebelstand derselben lag darin, dass die Destillation, sobald die Menge des Arsens mehr als 0,01 g betrug, unter erneutem Zusatz von Salzsäure mehrmal wiederholt werden musste, um alles Arsen überzutreiben. Classen und Hufschmidt[3]) haben gezeigt, dass es möglich ist, grösssere Mengen, bis zu 0,5 g, arsenige Säure in einer einzigen Operation über-

---

[1]) Chem. News 61, 219 (1890). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 208, 182 (1881). — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2245 (1884).

zudestilliren, wenn man die zu destillirende Flüssigkeit mit Salzsäuregas vollständig sättigt und die Destillation selbst in einem Strome dieses Gases vornimmt. Ferner haben Classen und Ludwig [1]) das Ferrochlorid, dessen Reindarstellung umständlich ist, durch Eisenoxydulsulfat oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat ersetzt. Die neueste Verbesserung endlichen haben Piloty und Stock [2]) angegeben, indem sie den Zusatz von Eisenoxydulsalzen ganz unnöthig machen und das Arsen aus stark salzsaurer Lösung in einem Strome von Salzsäuregas und Schwefelwasserstoff verflüchtigen.

Nach Fischer-Hufschmidt wird die Methode in folgender Weise ausgeführt. Wenn die arsensäurehaltige Flüssigkeit durch Oxydation erhalten werden muss (z. B. aus Schwefelarsen), so wird letztere zweckmässig durch Salzsäure und Kaliumchlorat vollzogen und die Säure im Wasserbade verdampft. Hat man Salpetersäure angewendet, so muss dieselbe durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt werden, weil sie das Eisenoxydulsalz zerstören und Veranlassung zur Bildung von Stickoxyd geben würde, dessen Anwesenheit im Destillat die Bestimmung der arsenigen Säure erschwert. Man spült den Verdampfungsrückstand mit möglichst concentrirter Chlorwasserstoffsäure, gleichgültig, ob er sich vollständig löst oder nicht, in einen Siedekolben von ca. 500 ccm Inhalt, fügt 20 bis 25 ccm gesättigte Ferrochloridlösung [3]) oder ca. 25 g Eisendoppelsalz hinzu und bringt das Volumen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf ca. 200 ccm. Der in schräger Lage (zum Verhindern des Ueberspritzens) auf ein Drahtnetz gestellte Kolben wird durch ein bis fast auf seinen Boden reichendes Gasleitungsrohr mit einem Salzsäuregas-Entwickler verbunden (Fig. 8). Als letzteren kann man entweder, wie in der Figur angedeutet, einen etwa 4 Liter fassenden, mit 500 g Kochsalz und überschüssiger Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,6) beschickten Kolben benutzen oder aber, was bequemer ist, man entwickelt das Salzsäuregas aus concentrirter Salzsäure durch concentrirte Schwefelsäure, die man mittelst eines Hahntrichters zufliessen lässt (beide Säuren sind auf Arsengehalt zu prüfen). Ohne Zwischenschaltung eines Kühlers verbindet man das Ableitungsrohr des Siedekolbens direct mit einem gewöhnlichen Kolben von ca. 1 Liter Inhalt, den man mit 400 bis 500 ccm Wasser beschickt, in welches

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1110 (1885). — [2]) Ibid. 30, 1649 (1897). — [3]) Man übergiesst Eisenfeile mit 25 proc. Salzsäure und erwärmt, wenn die Einwirkung schwächer wird, auf dem Wasserbade so lange, bis die Wasserstoffentwickelung (bei Anwesenheit eines Eisenüberschusses) fast aufgehört hat. Dann wird filtrirt und die Lösung in kleinen, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Es braucht kaum daran erinnert zu werden, dass die Lösung im Apparate auf Arsen geprüft werden muss. Sollen in der nach beendeter Destillation im Kolben zurückbleibenden Lösung Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe bestimmt werden, so muss die Ferrochloridlösung auch frei von letzteren sein. Die oben vorgeschlagenen Sulfate sind in der Regel rein und daher vorzuziehen.

man das Gasleitungsrohr eben eintauchen lässt. Das Ableitungsrohr aus diesem Kolben, welcher durch Wasser kühl zu halten ist, wird, wie in der Zeichnung angegeben, durch eine geringe, in einem Becherglase befindliche Menge Wasser abgesperrt.

Man entwickelt nun das Salzsäuregas, mit welchem man die im Siedekolben befindliche Lösung vollständig sättigt. Wird kein Gas mehr absorbirt, was nach etwa einer Stunde eintritt, so erhitzt man die Lösung zum Sieden und destillirt unter fortgesetztem Durch-

Fig. 8.

leiten eines lebhaften Stromes von Chlorwasserstoffgas ca. 80 bis 100 ccm ab. Wird der als Vorlage dienende Kolben gut abgekühlt, so wird das gesammte Arsen in demselben zurückgehalten.

Die Bestimmung des in der Vorlage als Arsentrichlorid in stark salzsäurehaltiger Lösung befindlichen Arsens kann entweder gewichtsanalytisch als Arsensulfür, nach Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser (S. 122), oder durch Titration mit Jodlösung nach erfolgter Neutralisation mit Kalium- oder Natriumcarbonat (S. 125) geschehen.

Nach Platten[1]) kann man das durch Fällen des Destillates mit Schwefelwasserstoff erhaltene Arsentrisulfid nach dem Auswaschen der Salzsäure dadurch in arsenige Säure überführen, dass man dasselbe ein bis zwei Stunden lang mit Wasser kocht, wobei unter Bildung von arseniger Säure Schwefelwasserstoff entweicht. Das Auswaschen braucht nicht bis zur vollkommenen Entfernung der Salzsäure fortgesetzt zu werden, da die Anwesenheit sehr geringer Mengen der letzteren keine Verflüchtigung von Arsenchlorür zur Folge hat. Nach vollständiger

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 13, 324 (1894).

Zersetzung des Arsentrisulfids, welche sich durch Entfärbung der Lösung zu erkennen giebt, wird die arsenige Säure auf gewöhnliche Weise durch Titration mit Jod bestimmt. Dieses Verfahren hat vor der directen Titration des Destillates den Vortheil, dass die grosse Menge Salzsäure nicht neutralisirt zu werden braucht.

Im Destillationsrückstande können beliebige Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe enthalten sein, welche man durch Schwefelwasserstoff von dem Eisen trennt. Die Flüchtigkeit von Quecksilber, Antimon und Zinn wird, wie E. Fischer nachgewiesen hat, durch die Anwesenheit von Ferrochlorid, wenn nicht ganz aufgehoben, so doch auf ein Minimum reducirt.

Piloty und Stock bewirken, wie oben bemerkt, die Reduction anstatt durch Eisensalze, durch Schwefelwasserstoff. Da auf diese Weise kein fremder fixer Bestandtheil in die Lösung kommt, wird es möglich gemacht, die Trennung des Arsens direct auch von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe zu bewirken; somit kann der Destillationsrückstand dazu dienen, die sämmtlichen Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe zu bestimmen, während bei der Ferrochlorid-Methode das Arsen mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe vor der Destillation durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden muss.

Die Methode gründet sich auf das eigenthümliche Verhalten des Arsentrisulfids und -pentasulfids gegen concentrirte Salzsäure in der Wärme, welches bis dahin nicht genau erkannt war, und über welches daher scheinbar sich widersprechende Angaben vorlagen. Arsenige Säure wird in salzsäurehaltiger Lösung in der Kälte als Trisulfid gefällt, und letzteres wird auch von heisser concentrirter Salzsäure kaum angegriffen. Die erstere dieser Eigenschaften dient, wie bekannt, zur quantitativen Bestimmung (S. 122), die andere zur qualitativen Trennung des Arsens von Schwefelantimon und -zinn. Kocht man dagegen das Arsentrisulfid mit sehr starker Salzsäure bis zum lebhaften Entweichen des Chlorwasserstoffs, so verflüchtigt sich mit diesem der grösste Theil des Arsens mit ziemlicher Leichtigkeit, und leitet man andererseits Schwefelwasserstoff in eine kochende Lösung von Arsentri- oder -pentoxyd, durch welche man gleichzeitig einen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet, so wird kein Arsen gefällt, sondern dasselbe verflüchtigt sich in kurzer Zeit, wahrscheinlich als Trichlorid, vollständig. Das Arsenpentoxyd verhält sich, wie schon angedeutet, ähnlich. In schwach saurer Lösung wird es — jedoch in der Wärme und durch grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff — vollständig als Pentasulfid gefällt, als welches es nach der Bunsen'schen Methode (S. 123) auch bestimmt wird. Nimmt man die Fällung aber in concentrirter salzsaurer Lösung unter Erwärmen vor, so wird ein Theil der Arsensäure reducirt, und es mengt sich dem Arsenpentasulfid Trisulfid bei. Beim Kochen wird dann weiter ein Theil des letzteren zersetzt und verflüchtigt. Aus

diesen Beobachtungen ergiebt sich einerseits die Nothwendigkeit, bei der Bestimmung des Arsens als Tri- oder Pentasulfid nur in schwach sauren Lösungen zu fällen, oder bei Gegenwart von viel Salzsäure die Anwendung von Wärme zu vermeiden, während dieselben andererseits die Grundlage zu dem neuen Trennungsverfahren des Arsens an die Hand gaben. (Vergl. auch: Ueber die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff, S. 132.)

Fig. 9.

HCl

H_2S

Man bringt die zu destillirende Lösung durch Zufügen von concentrirter Salzsäure auf ein Volumen von ca. 100 ccm und füllt die Mischung in einen etwa 300 ccm fassenden Siedekolben, durch dessen Kork die Gasleitungsröhre bis fast auf den Boden reicht. Der Apparat (Fig. 9) kann in der Hauptsache so montirt werden, wie der in Fig. 8 gezeichnete, mit dem Unterschiede, dass die Gasleitungsröhre oberhalb ihres Eintrittes in den Siedekolben eine Abzweigung besitzt, welche mittelst eines Gummischlauches mit einem Schwefelwasserstoffapparate in Verbindung steht. Als Vorlage kann ein Erlenmeyer'scher Kolben von 600 ccm Inhalt dienen, der mit 250 ccm schwach salzsaurem Wasser beschickt und mit einem durchlochten Uhrglase bedeckt ist, durch welches die Gasableitungsröhre bis 1 cm unter die Wasseroberfläche eintaucht. Die Vorlage wird mit Eis gekühlt.

Man erhitzt den Kolbeninhalt zum Kochen, leitet einen lebhaften Strom Salzsäuregas hindurch, bei welcher Manipulation der Zuleitungsschlauch für Schwefelwasserstoff durch eine Klemmschraube dicht an der Glasröhre abgesperrt ist. Nachdem alle Theile des Destillationsapparates die Temperatur des Dampfes angenommen haben, beginnt man mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffstromes, den man so regulirt, dass in der Secunde nicht mehr als zwei kleine Blasen durchgehen. Hierbei trübt sich infolge von Oxydation des Schwefelwasserstoffs der Kolbeninhalt milchig weiss, ohne dass eine Spur von Sulfiden zu bemerken wäre. Man destillirt lebhaft bis auf einige Cubikcentimeter ab, was etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde erfordert. In der Vorlage befindet sich sämmtliches Arsen als flockiges Sulfid, während der die milchige Trübung erzeugende Schwefel theils mit den Dämpfen in die Vorlage übergegangen ist, theils als ölige Tropfen im Kolben zurückbleibt. Ehe die Destillation ganz beendet ist, unterbricht man den Schwefelwasserstoffstrom durch Schliessen der Klemmschraube und destillirt noch einige Cubikcenti-

meter zur Vertreibung dieses Gases über. Während des Abkühlens müssen die Verbindungen der Apparate gelöst sein, um ein Zurücksteigen des Destillates zu verhindern.

Das Arsentrisulfid ist zur directen Wägung nicht geeignet, weil, wie Piloty und Stock gefunden haben, der überschüssige Schwefel sich nicht durch Schwefelkohlenstoff entfernen lässt; ob derselbe mechanisch beigemengt ist und infolge der schleimigen Beschaffenheit des Arsentrisulfids sich nicht durch Schwefelkohlenstoff ausziehen lässt, oder ob er chemisch an das Arsen gebunden ist, ist noch nicht entschieden (vergl. auch S. 123).

Der Niederschlag muss daher gelöst und aufs neue gefällt werden. Zu dem Ende filtrirt man ihn ab (hierzu eignet sich besonders ein Porcellantrichter mit Filterplatte, den man auf einen Halbliterrundkolben stellt), löst ihn in möglichst wenig verdünnter Kalilauge, nachdem man mit letzterer zuerst die am Glase noch haftenden Theile des Sulfids gelöst hat, versetzt mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung, säuert schwach mit Salzsäure an und kocht im schief gestellten Kolben so lange, bis alles freie Brom ausgetrieben ist. Die klare, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung erwärmt man in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf 70°, leitet, unter Einhaltung dieser Temperatur, drei Stunden lang einen lebhaften Strom von Schwefelwasserstoff durch, und setzt das Einleiten fort, bis die Flüssigkeit erkaltet ist, wonach dieselbe 12 Stunden lang stehen bleibt.

Der körnige Niederschlag von Arsenpentasulfid wird in einen gewogenen Gooch-Tiegel filtrirt, nach einander mit Wasser, absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und wasserfreiem Aether gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Ueber die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff.

Das Arsen kann sowohl als Trisulfid wie als Pentasulfid gewogen werden; es ist aber wichtig, die Gewissheit zu haben, dass es in der einen oder der anderen Form ausgefällt worden ist und nicht etwa ein Gemenge beider Schwefelungsstufen entsteht, in welchem Falle von der Bestimmung durch directe Wägung abgesehen und das Schwefelarsen in eine andere wägbare Form übergeführt werden müsste.

Als Trisulfid wird Arsen, aus Lösungen der arsenigen Säure, sowie der ihr analog zusammengesetzten Arsenverbindungen durch Schwefelwasserstoff in der Kälte als gelber Niederschlag gefällt, welcher, nach S. 122 behandelt, sich zur genauen Bestimmung des Arsens, wie Bunsen[1]) gezeigt hat, sehr gut eignet. Seitdem man in der Methode von E. Fischer und in ihren Modificationen das Mittel besitzt, Arsen in der Form von reinem Trichlorid abzudestilliren,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 320 (1878).

findet die Bestimmung als Trisulfid ausgedehnte Anwendung. Hauptbedingung für die Genauigkeit ist das Fällen bei gewöhnlicher Temperatur, da in der Wärme das Arsen verflüchtigt wird, wie dieses namentlich Piloty und Stock in ihrer Modification der Fischer'schen Methode ausführen. Grössere Mengen von Salzsäure schaden der Fällung nicht.

Um das Arsen als Pentasulfid zu fällen und zu wägen, eine Form, welche schon Bunsen [1]) als ganz besonders geeignet bezeichnet, muss dasselbe als Arsensäure vorhanden sein und eventuell durch Oxydation in letztere übergeführt werden. Das Fällen geschieht alsdann in mit Salzsäure angesäuerter Lösung in der Wärme auf dem Wasserbade und zwar indem man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff sehr lange, auch noch während des Erkaltens, durch die Lösung leitet.

Obschon von Bunsen die Bedingungen zur quantitativen Fällung des Arsenpentasulfids genau vorgeschrieben waren, so hatte die Methode sich doch keines allgemeinen Vertrauens zu erfreuen, weil man unter Umständen einen Niederschlag erhielt, der neben Pentasulfid auch Trisulfid enthielt. Durch die Arbeiten von Brauner und Tomiczek [2]), Thiele [3]) und Neher [4]), sowie von Piloty und Stock ist Licht in diese Verhältnisse gebracht worden. Alle diese Forscher stimmen darin überein, dass die Bunsen'sche Methode, streng befolgt, nämlich beim Fällen einer salzsauren Lösung von Arsensäure oder einem Arseniat durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff in der Wärme, stets reines Pentasulfid, höchstens mit etwas Schwefel gemengt, liefert. Dagegen giebt Arsensäure, bei Abwesenheit von Salzsäure, sowohl in der Kälte als in der Wärme, ferner eine salzsaure Lösung eines Arseniats in der Wärme, ein Gemenge von Tri- und Pentasulfid, wenn Schwefelwasserstoff in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Schwefelwasserstoff wirkt also in letzteren Fällen reducirend auf die Arsensäure. Die theilweise Reduction verläuft noch schneller bei Gegenwart von Ammoniumsalzen; sie ist ferner um so vollständiger, je höher die Temperatur und je geringer die Menge des Schwefelwasserstoffs ist. Beim Kochen wird sogar bei Gegenwart überschüssiger concentrirter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gar kein Arsen gefällt, sondern die Reduction ist vollständig, und sämmtliches Arsen wird überdestillirt und als Trisulfid im Destillat erhalten (Piloty und Stock, S. 130). Die Erklärung für die Reduction der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff, wenn dieser in ungenügender Menge, also in langsamem Strom, durchgeleitet wird, hat Le Roy W. Mc Cay [5]) gegeben durch die Entdeckung der Sulfoxyarsensäure, H_3AsO_3S, welche sich als Zwischenproduct bei diesem Process bildet. Die verschiedenen Phasen der Reaction werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

---

[1]) Loc. cit. S. 324. — [2]) Monatsh. f. Chem. *1887*, S. 607. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **265**, 65 (1891). — [4]) Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 45 (1893). — [5]) Ibid. **27**, 632 (1888).

1. $2 H_3AsO_4 + 5 H_2S = As_2S_5 + 8 H_2O$.
2. $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$.
3. $2 H_3AsO_3S + 6 HCl = As_2Cl_6 + 6 H_2O + 2 S$.
4. $As_2Cl_6 + 3 H_2S = As_2S_3 + 6 HCl$.

Um die Sulfoxyarsensäure darzustellen, verfährt genannter Verfasser u. a. wie folgt: man leitet einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff in eine kalte, verdünnte, angesäuerte Lösung von saurem Kaliumarseniat, bis eine Opalescenz entsteht, unterbricht den Gasstrom und vertreibt den Ueberschuss durch einen kräftigen Luftstrom. Nach etwa 30 Minuten langem Blasen setzt man etwas zerzupften Asbest [1]) hinzu, schüttelt, wodurch die geringe Menge fein vertheilten Schwefels entfernt wird, und filtrirt. Man erhält ein klares, stark saures Filtrat, welches frei von Schwefelwasserstoff ist, und in welchem die Sulfoxyarsensäure durch folgende Reactionen erkannt werden kann:

1. Die Lösung bleibt nach dem Versetzen mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure oder Salzsäure längere Zeit klar.

2. Mit Schwefelwasserstoff giebt sie unmittelbar keinen Niederschlag, oft nicht nach mehreren Stunden.

3. Nach dem Kochen scheidet sich ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure reiner Schwefel ab.

4. Wird die gekochte Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Asbestweiche geschüttelt und filtrirt, so erzeugt Schwefelwasserstoff sofort einen Niederschlag von Arsentrisulfid.

5. Kupfersulfat giebt keinen Niederschlag.

6. Quecksilberchlorid giebt sofort einen schweren, gelblich-weissen Niederschlag.

7. Silbernitrat erzeugt unmittelbar einen schweren, schwarzen Niederschlag. Das Filtrat mit Ammoniak versetzt und anhaltend gekocht, lässt kein metallisches Silber fallen, es enthält also keine arsenige Säure.

Specielle Methoden.

Bestimmung des Arsens in roher, concentrirter Schwefelsäure [2]). Die Methode beruht auf der Ausfällung der Arsensäure in stark salzsaurer Lösung in der Kälte durch Schwefelwasserstoff, wodurch Arsenpentasulfid frei von Schwefelblei ausfällt, da letzteres in der stark salzsauren Lösung sich nicht bilden kann. Man verdünnt unter Abkühlen 500 ccm der Säure mit 500 ccm Wasser und fügt unter beständigem Abkühlen 500 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 2) hinzu.

[1]) W. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 32 (1888). — [2]) Hattensaur, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 130.

Diese Menge Salzsäure genügt, um sowohl das Bleisulfat in Lösung zu halten als auch die Bildung von Schwefelblei zu verhindern. Eine grössere Menge Salzsäure, als die erwähnte, hindert indess die Fällung des Schwefelarsens nicht. Man leitet nun in die möglichst kühl gehaltene Mischung einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Die Lösung trübt sich alsbald, und nach 30 bis 45 Minuten hat sich der gelbe, flockige Niederschlag abgesetzt. Nach fernerem, etwa halbstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff wird sofort abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Der aus Arsenpentasulfid bestehende Niederschlag wird wie S. 132 und S. 123 behandelt. Um die geringen Mengen von beigemengtem Schwefel zu entfernen, wäscht Neher[1]) mehrmals mit heissem Alkohol aus.

Das Verfahren setzt voraus, dass sämmtliches Arsen in der Schwefelsäure als Arsensäure vorhanden ist. Bei Gegenwart von arseniger Säure müsste entweder eine Oxydation voraufgehen, oder das gefällte Schwefelarsen wäre in anderer Weise zu bestimmen. In letzterem Falle kann man den Niederschlag in Kalilauge lösen, mit Bromwasser oxydiren und das Arsen als Ammonium-Magnesiumarsenat fällen.

Bestimmung des Arsens im Eisen[2]). 10 g Roh- oder Flusseisen werden im Becherglase mit 100 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Ist die Arsenmenge sehr gering, so wendet man bei Roheisen 25 g, bei Flusseisen 50 g an und vermehrt das Lösungsmittel entsprechend. Die Auflösung des Roheisens muss wegen des starken Schäumens in einem geräumigen Glase vollzogen werden. Nachdem die Hauptreaction vorüber ist, wird erwärmt und bei Roheisen noch 10 Minuten lang gekocht. Der kohlige Rückstand, welcher Arsen, den grössten Theil des Phosphors, Kupfer, sowie die sämmtlichen, der Schwefelwasserstoffgruppe angehörigen Beimengungen des Eisens enthält, wird auf einem Schnellfilter filtrirt, einige Male mit heissem Wasser gewaschen und danach sammt dem Filter in das Glas zurückgebracht. Zur Oxydation des Rückstandes fügt man, falls derselbe von Flusseisen stammte, 20 ccm Kaliumpermanganat (1 : 50) und 20 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und lässt bedeckt in der Wärme stehen, bis das Chlor entwichen ist. Den Rückstand von Roheisen löst man mit Hülfe von 20 ccm Wasser, 3 bis 4 g Kaliumchlorat und 20 ccm Salzsäure. Nach dem Verjagen des Chlors wird mit 25 ccm warmem Wasser verdünnt, filtrirt und das Filter mit heisser verdünnter Salzsäure gewaschen.

Um aus dieser, das sämmtliche Arsen in Form von Arsensäure enthaltenden Lösung dasselbe abzuscheiden, benutzt v. Reis das sulfo-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 48 (1893). — [2]) v. Reis, Stahl u. Eisen 9, 720 (1889).

carbaminsaure oder auch das sulfokohlensaure Ammonium [1]), wodurch die Fällung schneller bewirkt wird als durch Schwefelwasserstoff. Zuvor muss aber das noch in Lösung befindliche Eisenoxyd reducirt werden. Ist der Eisengehalt, wie beim Flusseisen, nur gering, so kann die Reduction durch die betreffende Sulfosäure selbst geschehen; beim Roheisen dagegen würde diese Operation einen zu grossen Aufwand an Reagens nach sich ziehen, weshalb man als Reductionsmittel zweckmässig das Natriumhypophosphit anwendet; man erhitzt die Lösung zum Sieden, setzt eine kleine Menge von diesem Salz in fester Form zu und lässt, da die Reduction nicht augenblicklich erfolgt, dasselbe einige Zeit einwirken.

Will man nun in der auf diese Weise reducirten, oder beim Flusseisen in der nicht vorher reducirten Lösung das Arsen durch sulfocarbaminsaures Ammonium fällen, so darf dieselbe nicht über 30° warm sein, weil der Niederschlag sich sonst in der Weise zersetzt, dass ein Theil des Arsens sich als Schwefelarsen ausscheidet, während ein anderer Theil in Lösung geht. Man setzt daher zu der abgekühlten Flüssigkeit 10 bis 20 ccm einer 5 proc. Lösung des sulfocarbaminsauren Ammoniums und rührt um, bis der zuerst fein vertheilte Niederschlag, welcher das Kupfer und Arsen enthält, sich zusammenballt, filtrirt alsdann und wäscht mit verdünnter Salzsäure und Wasser aus. Der Niederschlag wird mit dem Filter in einem kleinen Becherglase mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis die Oxydation erfolgt; darauf wird die mit 20 ccm warmem Wasser verdünnte Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, wobei man das Glas zur Abkühlung in kaltes Wasser stellt. Diese ammoniakalische Flüssigkeit versetzt man mit 10 ccm Magnesiamischung und 10 ccm Ammoniak und rührt mit einem Glasstabe, dessen Ende mit einem Stücke Gummischlauch überzogen ist, tüchtig um. Hierdurch erreicht man, dass

---

[1]) Darstellung von sulfocarbaminsaurem (dithiocarbaminsaurem) Ammonium. Man leitet das aus 150 Thln. Chlorammonium und 300 Thln. Aetzkalk entwickelte Ammoniak in 600 Thle. Alkohol von 95 Proc. und fügt dieser Lösung 96 Thle. Schwefelkohlenstoff hinzu. Beim Abkühlen krystallisirt fast die Gesammtmenge des Salzes aus; man wäscht sie auf einem Filter mit ein wenig Alkohol aus und trocknet zwischen Filtrirpapier. Eine Verunreinigung des Salzes durch die rothen Krystalle des sulfokohlensauren Ammoniums ist für seine Verwendung ohne Bedeutung.

Darstellung von sulfokohlensaurem Ammonium. Durch lang andauerndes Schütteln von $1/_2$ Liter concentrirtem Ammoniak mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff erhalten. Am besten befestigt man die das Gemisch enthaltende Druckflasche an einer umlaufenden Welle, oder man fügt zu der Ammoniakflüssigkeit das gleiche Volumen an 95 proc. Alkohol, wodurch der Schwefelkohlenstoff beim Schütteln sich feiner vertheilt. Ist der Schwefelkohlenstoff gelöst, so wird die dunkelrothe Flüssigkeit mit 4 Thln. Wasser verdünnt. Da dieselbe stark alkalisch ist, so muss die arsensäurehaltige Flüssigkeit vor dem Fällen stark angesäuert werden.

das Ammonium-Magnesiumarsenat sich schon nach 15 Minuten langem Stehen vollständig abscheidet, wozu sonst etwa 12 Stunden erforderlich sind. Die Gegenwart von Kupfer in der ammoniakalischen Lösung wirkt nicht störend. Die weitere Behandlung des Niederschlages geschieht nach S. 123, 3.

Benutzt man zum Fällen des Arsens (und Kupfers) das sulfokohlensaure Ammonium, so braucht die eventuell mit Natriumhypophosphit reducirte Lösung nur wenig abgekühlt zu werden, worauf man sie mit 2 bis 5 ccm des Reagens versetzt und den Niederschlag durch lebhaftes Umrühren zum Zusammenballen bringt. Letztere Operation muss wegen der dabei stattfindenden Schwefelwasserstoffentwickelung unter dem Abzuge bewirkt werden. Man filtrirt ab und wäscht mit heisser verdünnter Salzsäure und heissem Wasser aus. Der Niederschlag löst sich, da er nur wenig Kupfer enthält, vollständig in 10 ccm concentrirtem Ammoniak auf; man wäscht das Filter mit verdünntem Ammoniak aus, versetzt das Filtrat mit 10 ccm phosphorsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd und erhitzt etwa eine Viertelstunde bis nahe zum Sieden, wodurch vollständige Oxydation zu Arsensäure erreicht wird (während bei der Fällung mit sulfocarbaminsaurem Ammonium die Oxydation auf diese Weise schwieriger sein würde). Vor der Fällung des Arsens, welche genau wie vorhin geschieht, fügt man zur Lösung 10 ccm Chlorammoniumlösung (1 : 3).

Stead[1]) benutzt zur Bestimmung des Arsens in Stahl, Gusseisen und Eisenerzen die Fischer'sche Destillationsmethode. Von Stahl wägt man je nach dem Gehalte an Arsen bis zu 50 g ab und löst in Salzsäure. Zum Auffangen des sich hierbei entwickelnden Arsenwasserstoffs leitet man das Gasgemisch durch Bromwasser und fügt letzteres nach beendigter Lösung, und nachdem man das freie Brom verjagt hat, zur Eisenlösung hinzu. Man kann die Absorption auch durch vorgelegte Lösung von Silbersulfat bewirken, aus welcher man nachträglich das Silber durch Salzsäure ausfällt, worauf man das arsenige Säure enthaltende Filtrat mit der Eisenlösung vereinigt.

Die das gesammte Arsen enthaltende Eisenlösung wird nun entweder bis fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure abdestillirt — und dieses Verfahren ist bei Gusseisen vorzuziehen, — oder man schüttelt die Lösung mit gefälltem Schwefelzink, wobei ein Rückstand erhalten wird, welcher die ganze vorhandene Arsenmenge theils als Schwefelarsen, von gelöstem Arsen herrührend, theils als Eisenarsenid und Arsen, aus dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande des Eisens stammend, enthält. Man löst denselben nach dem Abfiltriren in bromhaltiger Salzsäure, verjagt das überschüssige Brom und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation nach S. 128.

Eisenerze werden zur Bestimmung des Arsens direct mit Salzsäure und Eisenoxydulsalz nach S. 128 destillirt.

---

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **14**, 444 (1895).

Der Nachweis und die Bestimmung des Arsens im Kupfer kann auf folgende Weise ausgeführt werden[1]). Man versetzt die salpetersaure Auflösung des Metalls mit einer geringen Menge von Ferrinitratlösung, stumpft den grössten Theil der Säure mit Natronlauge ab und fügt einen Ueberschuss von Natriumacetat hinzu. Die Lösung wird bis zum beginnenden Kochen erhitzt und so schnell als möglich filtrirt. Den gut gewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nach dem Abfiltriren des Schwefeleisens wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Die Schwefelverbindungen von Arsen und Antimon werden abfiltrirt und bei 100° getrocknet. Man trennt die Sulfide so viel als möglich vom Filter und oxydirt sie mit rother, rauchender Salpetersäure, welcher man gegen Ende der Zersetzung einige Tropfen Salzsäure zufügt. Die am Filter anhaftenden Theile des Niederschlages löst man entweder in Schwefelammonium, verdampft die Lösung und oxydirt den Rückstand wie vorhin, oder man zerstört das Filter durch Salpeter-Salzsäure, filtrirt und fügt die Lösung zur Hauptlösung. In der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösung des Arsens und Antimons bestimmt man das Arsen nach einer der bekannten Methoden: man kann es abdestilliren nach S. 127 ff. oder man fällt es nach Hinzufügen von Weinsäure und Ammoniak als Ammonium-Magnesiumarsenat. Im letzteren Falle ist es rathsam, den unvollständig ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen und nach Zusatz einer geringen Menge von Magnesiamischung die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen, weil bei der ersten Fällung leicht basisch weinsaures Magnesium dem Niederschlage beigemengt sein kann.

Die Trennung des Arsens vom Kupfer nach dem angegebenen Verfahren erfordert das Einhalten gewisser Vorsichtsmaassregeln. Nach dem Zusatz des Natriumacetats muss die Farbe der Lösung aus Hellblau in Dunkelgrün umschlagen, wenn die Lösung genügend neutralisirt war. Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so fällt leicht basisches Kupferacetat, an der grünlichweissen Farbe erkennbar, aus. Dasselbe kann durch Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden; besser ist es aber, die Bildung des Niederschlages von vornherein zu vermeiden. Auf die Abwesenheit von Kupfer im Niederschlage ist deshalb grosses Gewicht zu legen, weil Schwefelkupfer grössere Mengen von Arsen zurückhält, was bei Schwefeleisen nicht der Fall ist. Der Eisen-Arsenniederschlag muss die dunkelrothe Farbe des basischen Eisenacetats besitzen, ist er heller gefärbt, so ist dieses ein Zeichen, dass entweder nicht genügend Eisensalz vorhanden war, oder dass basisches Kupferacetat mitgefällt wurde. Das Filtrat muss blau oder blassgrün gefärbt sein; manchmal erscheint es dunkel-

---

[1]) Crookes, Select Methods, S. 418.

grün und von durchgelaufenem Eisenacetat trübe; in diesem Falle ist die Filtration zu wiederholen. Der Niederschlag muss so lange ausgewaschen werden, bis er frei ist von Kupfer, und die Lösung in Salzsäure muss die rein gelbe Farbe des Ferrichlorids zeigen. Ist sie grün gefärbt, so muss die Neutralisation und Fällung mit Natriumacetat wiederholt werden. Was die zuzusetzende Menge an Eisen anlangt, so empfiehlt es sich, ungefähr zweimal so viel davon anzuwenden, als die Menge des Arsens voraussichtlich beträgt. Unter diesen Umständen bleibt etwas Eisen in Lösung, aber das gesammte Arsen befindet sich im Niederschlag. Das Verhältniss 1,5 Thle. Eisen auf 1 Thl. Arsen reicht hin, um alles Arsen zu binden; bei gleichen Theilen dagegen bleibt eine geringe Menge Arsen in Lösung, und der Eisen-Arsenniederschlag erscheint hell gefärbt.

Die Prüfung des Kupfers auf Arsen lässt sich schneller mit Hülfe der Arsendestillationsmethode bewirken (S. 127 ff.).

Man bringt das fein zertheilte Kupfer mit einem Ueberschuss von Salzsäure und so viel Eisenhydroxyd oder Ferrichlorid, dass auf 1 Thl. Kupfer 2 Thle. Eisen vorhanden sind, in den Destillationsapparat und destillirt bis zur Trockne unter sorgfältiger Vermeidung des Ueberspritzens. Das Destillat wird direct durch Schwefelwasserstoff auf Arsen geprüft.

Die Schnelligkeit des Verfahrens beruht in der Anwendung eines Lösungs- und Oxydationsmittels, dessen Ueberschuss vor der Destillation nicht entfernt zu werden braucht, so dass Lösung und Destillation in eine Operation zusammenfallen können. Das Lösungsmittel selbst liefert dabei das zur Arsendestillation nöthige Ferrochlorid.

Um Ferrichlorid arsenfrei zu erhalten, genügt es, dasselbe mit Salzsäure ein- oder zweimal zur Trockne zu verdampfen.

Dieselbe Methode lässt sich nach de Koninck[1]) auch auf den Nachweis des Arsens in Zinn-Bleilegirungen anwenden, wenn man einen so grossen Ueberschuss von Ferrichlorid nimmt, dass fast gar keine Wasserstoffentwickelung eintritt. Selbst für den Fall, dass etwas Zinnchlorid mit dem Arsen übergeht, würde das Zinn in dem stark sauren Destillate durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Analyse von Realgar und Auripigment. Nach dem Vorschlage von Jannasch und Wasowicz[2]) können diese Verbindungen nach der für Sulfide allgemein anwendbaren Methode (s. Apparat und Einzelheiten unter Schwefel) durch Verbrennen im Sauerstoffstrome zersetzt werden, wobei die Verbrennungsproducte, schweflige und arsenige Säure in vorgelegtem 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd aufgefangen und oxydirt werden. Nach dem Concentriren des Destillates fällt man die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat und im Filtrate, nach Verjagen des Ammoniaks, die Schwefelsäure als Baryumsulfat.

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 330 (1895). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 94 (1892).

Antimon.

Qualitativer Nachweis.

Antimonlösungen werden durch grossen Ueberschuss von Wasser gefällt, die dem Trioxyd entsprechenden Verbindungen als weisses Antimonoxychlorür, $Sb_4O_5Cl_2$, die dem Pentoxyd entsprechenden als weisses Antimonoxychlorid, SbO_2Cl. Weinsäure löst diese Niederschläge bezw. verhindert die Bildung derselben.

Schwefelwasserstoff fällt aus den sauren Lösungen beider Oxydationsstufen orangerothe Niederschläge. Aus den Lösungen des Trioxyds fällt Antimontrisulfid, Sb_2S_3, wenig löslich in Ammoniak, unlöslich in Ammoniumcarbonat (Unterschied von Arsen); das aus Lösungen des Pentoxyds gefällte Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, ist in warmem Ammoniak leicht, in kaltem Ammoniumcarbonat sehr wenig löslich. Beide Sulfide lösen sich leicht in Kali- und Natronlauge und in Schwefelalkalien. Säuren fällen die Sulfide wieder aus, und zwar fällt das in gelben Schwefelalkalien gelöste Trisulfid in der Form von Pentasulfid aus. Beide Sulfide lösen sich in kochender Salzsäure zu Trichlorid, das Pentasulfid unter Abscheidung von Schwefel.

Bringt man die Lösung irgend einer Oxydationsstufe des Antimons mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so wird Antimonwasserstoff frei, während ein Theil des Antimons sich als solches abscheidet. Findet diese Reaction auf einer Platinunterlage statt, so überzieht sich das Platin mit einer dünnen, schwarzen Schicht von Antimon, welche in verdünnter, kalter Salzsäure unlöslich ist. Metallisches Zinn wirkt in derselben Weise wie Zink. Nimmt man die Reaction mit metallischem Zinn oder Eisen im Reagensrohre vor, so scheidet sich das Antimon in Gestalt kleiner, schwarzer Flocken aus. Prüft man die Antimonlösung mit Zink und Schwefelsäure im Apparate von Marsh (s. Arsen), so erhält man Spiegel, welche sich schon ihrem Aussehen nach durch ihre tief schwarze, sammetartige Farbe von den braunen, glänzenden Arsenspiegeln unterscheiden. Durch Betupfen mit Natriumhypochlorit verschwindet der Flecken nicht (Unterschied von Arsen). Erwärmt man einen Flecken mit einem Tropfen Salpetersäure, versetzt mit Silbernitrat und überschichtet mit Ammoniak (s. Arsen,

S. 120), so entsteht keine gelbe Zone (Unterschied von Arsen). Führt man die Reaction in der Art aus, dass man das durch Salpetersäure gebildete Gemenge von Antimontri- und -pentoxyd nach Verjagen der überschüssigen Salpetersäure mit einer ammoniakalischen Silberlösung betupft, so entsteht ein schwarzer Fleck von (durch Antimontrioxyd) reducirtem Silber. Die Arsen- und Antimonflecken und -spiegel lassen sich auch in der Weise unterscheiden, dass man dieselben mit Schwefelammonium betupft und den Ueberschuss desselben durch Erwärmen verjagt; Arsen giebt einen gelben, Antimon einen orangefarbenen Rückstand. Da diese Beurtheilung der Farbennuance aber zu Irrthümern führen kann, so bläst Anderson[1]) den Rückstand mittelst eines über eine offene Flasche mit concentrirter Salzsäure gehaltenen Löthrohres an, wodurch der Antimonflecken verschwindet, der Arsenflecken unverändert bleibt. Es muss übrigens hervorgehoben werden, dass die Marsh'sche Probe für Antimon nicht so empfindlich ist wie für Arsen.

Die Unterscheidung von Antimontri- und -pentoxyd in ihren Verbindungen beruht darauf, dass sich erstere wie schwache Reductionsmittel, letztere in saurer Lösung wie schwache Oxydationsmittel verhalten. Versetzt man eine alkalische Antimontrioxydlösung mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von reducirtem (antimonhaltigem) Silber. Kocht man Antimonpentoxyd mit Salzsäure und Jodkalium, so wird Jod in Freiheit gesetzt, $SbCl_5 + 2\,KJ = SbCl_3 + 2\,KCl + 2\,J$, welches sich in dem überschüssigen Jodkalium mit brauner Farbe löst. Es empfiehlt sich, vor Anstellung der Reaction das Jodkalium mit Salzsäure auf einen etwaigen Gehalt an Kaliumjodat zu prüfen.

Im Gang der qualitativen Analyse trennt man das Antimon von den Metallen der Kupfergruppe durch Behandeln der aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle mit Schwefelammonium, bezw. Schwefelnatrium bei Anwesenheit von Kupfer. Ist jedoch Quecksilber zugegen, so muss die Trennung durch Schwefelammonium bewirkt werden, weil das in Schwefelnatrium lösliche Quecksilbersulfid bei der weiteren Analyse störender wirken würde, als die geringe Menge gelösten Kupfers. Zur Trennung von dem hierbei gleichzeitig gelösten Arsen zersetzt man die Sulfidlösung durch Säuren und behandelt die ausgeschiedenen Schwefelmetalle nach vollständigem Auswaschen mit einer schwach erwärmten, concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak zugefügt hat, und untersucht die Lösung auf Arsen, den Rückstand auf Antimon. Die Trennung kann auch durch Kochen des Arsen-Antimonsulfidgemenges mit concentrirter Salzsäure bewirkt werden, wobei Antimon in Lösung geht, Schwefelarsen zurückbleibt. Ueber die hierbei mögliche Verflüchtigung des Arsens ist das S. 130 Gesagte zu beachten.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 13, 431.

Zur schnellen Auffindung von Antimon in Mineralien erhitzt man dieselben, wenn nöthig, mit Kalium-Natriumcarbonat vermengt, auf der Kohle vor dem Löthrohr und bläst den etwa entstandenen weissen Beschlag mit Schwefelammoniumdämpfen an; eine Orangefärbung deutet auf Antimon.

Klein[1]) schlägt die durch Antimonsäure in angesäuerter Jodkaliumlösung bewirkte Jodausscheidung als besonders scharfe, und deshalb für forensisch-analytische Zwecke geeignete Reaction auf Antimon vor. Das Gemenge von Schwefelarsen, Schwefelantimon (und Schwefelzinn) wird mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen, die mit Wasser aufgeweichte Schmelze mit schwachem Alkohol ausgezogen und damit gewaschen, wobei das Natriumantimoniat (neben Zinnoxyd) zurückbleibt. Um aber sicher zu sein, dass keine Substanzen zurückbleiben, welche eine Jodausscheidung bewirken können (Natriumnitrat und -nitrit), erhitzt man den ausgewaschenen Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure, bis letztere anfängt, sich zu verflüchtigen, und giesst die erkaltete Masse in Wasser. Die überstehende klare Flüssigkeit prüft man mit Diphenylamin auf Stickstoffsäuren. Tritt keine Blaufärbung ein, so löst man das ungelöste Antimoniat in Weinsäure, setzt zu der Lösung etwas Jodkaliumlösung, verdünnt und fügt Stärkelösung hinzu. Zu gleicher Zeit macht man mit derselben Menge von Jodkalium, Schwefelsäure, Wasser und Stärkelösung die Gegenprobe (vergl. S. 141). Auf diese Weise lässt sich 1 Thl. Antimon in 633000 Thln. Lösung nachweisen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons.

Das Antimon wird in der Regel als Tetraoxyd bestimmt; die Bestimmung als Trisulfid (S. 150) ist weniger zu empfehlen.

Ueber die Genauigkeit der Bestimmung des Antimons in der Form von Tetraoxyd (Antimonoxydantimoniat), Sb_2O_4, sind von verschiedenen Chemikern widersprechende Angaben gemacht worden. Die von Bunsen angegebene Methode, das Schwefelantimon vorsichtig mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, die überschüssige Salpetersäure und die gebildete Schwefelsäure zu verjagen und den Rückstand bis zum constanten Gewicht zu glühen, ist später von ihm selbst aufgegeben worden, weil die Temperatur, bei welcher die Antimonsäure sich in Tetraoxyd verwandelt, sehr nahe bei derjenigen liegt, bei welcher das letztere in Antimontrioxyd und Sauerstoff zerfällt, und weil bei anhaltendem Glühen nicht allein Gewichtsverluste durch Sauerstoffabgabe, sondern auch durch Verflüchtigung des Trioxyds entstehen.

Bei der Prüfung der Methode fand Brunk[2]), dass der Gewichtsverlust beim Glühen des Niederschlages auf die reducirende Wirkung

[1]) Arch. d. Pharm. 227, 913 (1889). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 171 (1895).

von Flammengasen zurückzuführen ist, und dass letztere schwer vermieden werden kann, wenn das Glühen bei bedecktem Tiegel stattfindet. Die Flammengase fangen sich unter dem vorspringenden Rande des Tiegeldeckels, verdrängen im Inneren des Tiegels die Luft und üben dann ihre reducirende Wirkung aus, so dass man die Innenseite des Deckels mit Nadeln von Trioxyd bedeckt findet. Die Operation so zu leiten, dass nur der Boden des Tiegels zum Glühen kommt, ist deshalb nicht angängig, weil bei der vorhergehenden Operation des Eindampfens der Rückstand zum Theil an den Wandungen des Tiegels haften bleibt. Glühte Brunk dagegen bei offenem Tiegel, oder verhinderte er die Flammengase, in das Innere des bedeckten Tiegels einzutreten, dadurch, dass er den Rand desselben mit einer Scheibe von Asbestpappe umgab, so war nach stundenlangem Glühen bei heller Rothglühhitze keine Gewichtsabnahme festzustellen.

Um nun das Schwefelantimon, die Form, in welcher das Metall bei der Analyse in der Regel abgeschieden wird, zu oxydiren, verfährt man am einfachsten in der Weise, dass man den ausgewaschenen Niederschlag mit wenig Wasser in ein Schälchen spült, die am Filter haftenden Reste mit einer möglichst geringen Menge von warmem Schwefelammonium löst und die Lösung in einem tarirten Porcellantiegel auffängt. Die Lösung erfolgt hierbei leichter, als wenn man den Niederschlag vorher trocknet. Man dampft zur Trockne, spült die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel und verdampft wieder. Den Rückstand befeuchtet man mit concentrirter Salpetersäure, oxydirt bei aufgelegtem Uhrglase vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, raucht die Schwefelsäure ab und glüht, wie oben erläutert, bis zur Gewichtsconstanz. Das Verfahren ist besonders geeignet, wenn es sich um geringe Mengen von Schwefelantimon handelt, welche man ohne weiteres mit Schwefelammonium vom Filter lösen kann. Sind grössere Mengen von Schwefelantimon mit erheblichen Mengen von Schwefel gemengt, so empfiehlt es sich, letztere in der S. 123 beschriebenen Art zu entfernen.

Jannasch [1]) wäscht den Schwefelantimonniederschlag mit 5 proc. schwefelwasserstoffhaltiger Ammoniumnitratlösung aus, um Verluste durch Durchlaufen des Niederschlages zu verhindern. Die Oxydation des in oben beschriebener Weise erhaltenen Verdampfungsrückstandes mit rauchender Salpetersäure im Porcellantiegel muss bekanntlich, wegen der Heftigkeit der Reaction, mit Vorsicht geleitet werden, und darf nur nach vorherigem Anfeuchten mit concentrirter Salpetersäure geschehen. Jannasch erzielt die allmähliche Oxydation, indem er den Tiegel mit einem, mit rauchender Salpetersäure beschickten, offenen Gefässe zusammen unter eine Glasglocke stellt, das Ganze einige Stunden stehen lässt, bis der Tiegelinhalt weiss geworden ist, und schliesslich

[1]) Prakt. Leitfaden der Gewichtsanal. 1897, S. 146.

nach directem Zugeben der rauchenden Säure die Oxydation im Wasserbade vollendet.

Baubigny[1]) hat die Umwandlung des Antimonpentoxyds in Tetraoxyd durch die Wärme eingehend untersucht und gefunden, dass gegen 800°, also wenig unter dem Schmelzpunkte des Silbers, ein Rückstand von constanter Zusammensetzung entsteht, und dass derselbe reines Tetraoxyd ist. Ueber diese Temperatur hinaus, aber noch unterhalb des Schmelzpunktes des Goldes, zersetzt sich das Tetraoxyd in Trioxyd und Sauerstoff.

Finkener[2]) hat Antimonsäure mit bestem Erfolge durch Glühen in Tetraoxyd verwandelt. Er glühte Antimonsäure zuerst im bedeckten Porcellantiegel über dem Bunsenbrenner, dann wiederholt, jedes Mal 15 Minuten über dem Gebläse und endlich in einer Muffel einmal eine Stunde und dann noch $2^1/_2$ Stunden bei Silberschmelzhitze. Es ergab sich, dass nach dem fünften Glühen über dem Gebläse eine Menge von ungefähr 1,5 g Substanz constantes Gewicht zeigte, welches nach dem Glühen in der Muffel sich nicht mehr änderte. Der Rückstand war indess etwas hygroskopisch.

Auch das aus der Lösung in Schwefelammonium (nach S. 153, 1.) durch Essigsäure und Schwefelsäure gefällte Schwefelantimon ergab nach der Oxydation mit Salpetersäure, Glühen über dem Gebläse und nachfolgendem viertelstündigem Erhitzen in der Muffel Tetroxyd von normaler Zusammensetzung.

Aus den angeführten Untersuchungen geht also hervor, dass das Antimontetroxyd nicht als absolut feuerbeständig anzusehen ist; da aber die von Baubigny angewandten Temperaturen unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht erreicht werden, so kann die Verbindung ohne Zweifel zur Bestimmung des Antimons benutzt werden, wenn man die von Brunk angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Die Methode kommt jedenfalls den übrigen, nicht elektrolytischen, Bestimmungsmethoden des Antimons an Genauigkeit mindestens gleich, übertrifft sie jedoch an Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung.

Die Bestimmung als Antimonpentasulfid s. S. 156.

Beilstein und v. Blaise[3]) schlagen vor, das Antimon als Natriumantimoniat, $NaSbO_3$, zu bestimmen. Zur Oxydation des Schwefelantimons wird dasselbe nach dem Auswaschen vom Filter abgespült und auf Zusatz von concentrirter Natronlauge und 70 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung unter Umrühren erwärmt, bis Sauerstoff entweicht[4]). Nach dem Erkalten fügt man $^1/_3$ Vol. Alkohol von 90 Proc. hinzu und lässt 36 Stunden lang stehen.

---

[1]) Compt. rend. 124, 499, 560 (1897). — [2]) Mitth. aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin, 7, 80 (1889). — [3]) Bull. de l'acad. de St. Petersbourg [N. S.], 1, 209 (1889). — [4]) Die Oxydation mittelst Natriumsuperoxyd, s. S. 176.

In Bezug auf die Löslichkeit des Natriumantimoniats haben genannte Autoren festgestellt, dass 1000 Thle. Alkohol von 25,5 Proc. bei 18,1° 0,0956 Thle. des frisch gefällten Salzes lösen, dass Natriumhydroxyd und Soda die Löslichkeit etwas verringern, Ammoniak und Kalisalze dieselbe begünstigen, dass das Salz jedoch in Eisessig vollkommen unlöslich ist. Als geeignete Waschflüssigkeit dient eine Mischung von 1 Liter Alkohol von 25 Proc., 7 g Natriumacetat und 7 ccm Eisessig. Der Zusatz von Natriumacetat hat den Zweck, das Durchlaufen des Niederschlages durch das Filter zu verhindern. Nachdem man den Niederschlag zunächst durch Decantation mit der bezeichneten Mischung ausgewaschen hat, bringt man ihn aufs Filter und setzt das Waschen fort, bis keine Schwefelsäure im Filtrate mehr nachzuweisen ist. Danach wird mit Alkohol von 50 Proc. nachgewaschen, bis alles Natriumacetat entfernt ist, und getrocknet. Das Glühen geschieht im Porcellantiegel unter getrennter Einäscherung des Filters auf dem Tiegeldeckel. Der Glührückstand ist $NaSbO_3$. Es gelingt auch durch anhaltendes Waschen nicht, die Natronsalze gänzlich aus dem Niederschlage zu entfernen, da aber andererseits das Salz nicht vollständig unlöslich ist, so tritt eine Ausgleichung der Fehler ein, und die Resultate sind befriedigend.

Es lässt sich übrigens bezüglich dieser Methode ebenso wie der übrigen behaupten, dass, wer sich einmal mit Antimonbestimmungen befasst hat, zugeben muss, dass alle diese Bestimmungsmethoden zurückstehen müssen gegen die elektrolytische, welche nachstehend beschrieben wird.

Elektrolytische Bestimmung des Antimons.

Wie schon hervorgehoben, verdient die elektrolytische Fällung des Antimons als Metall wegen ihrer Genauigkeit und Einfachheit den Vorzug. Die Abscheidung gelingt am besten aus einer Lösung des Antimonsalzes in Natriummonosulfid, welch letzteres in bekannter Weise aus reinem Aetznatron dargestellt wird, indem man eine Lösung desselben vom spec. Gewicht 1,25 in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte mit gut gereinigtem Schwefelwasserstoff bei Luftabschluss sättigt, dann die andere Hälfte hinzufügt und filtrirt. Die Antimonlösung wird mit 80 bis 100 ccm der Natriumsulfidlösung (spec. Gewicht 1,14) versetzt, mit Wasser auf ca. 120 ccm verdünnt und ist so zur Elektrolyse bereit. Liegt das Antimon in einer Lösung von alkalischen Polysulfiden vor, so erwärmt man, da letztere die vollständige Abscheidung des Metalls verhindern, die Lösung mit einer ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Ist diese Oxydation zu weit vorgeschritten, also zu viel Alkalisulfid zerstört oder gar Schwefelantimon ausgeschieden worden, so fügt man nach dem Erkalten ca. 80 ccm Natriummonosulfidlösung hinzu und bringt das Ganze auf 120 bis 150 ccm[1]).

[1]) Classen, Quantit. Analyse durch Elektrolyse, S. 190, 4. Aufl.

Nach Lecrenier[1]) kann man die Gegenwart der Polysulfide dadurch unschädlich machen, dass man die Lösung mit 50 bis 75 ccm einer 20 proc. Lösung von krystallisirtem Natriumsulfit versetzt und bis zur Entfärbung erhitzt. Dieser Vorgang beruht auf der Bildung von Thiosulfat aus dem Sulfit und dem Schwefel der Polysulfide.

Zur Abscheidung des Antimons dient als Kathode eine mattirte Platinschale, da in polirten Schalen nur wenig Metall in festhaftender Form abgeschieden werden kann (Classen). Bei einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}35$ Amp. und einer Elektrodenspannung von 1 bis 1,8 Volt, dauert die Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 17 Stunden. Diese Bedingungen würden sich für die Ausführung der Operation während der Nacht eignen. Die Bestimmung kann aber in 2 bis 3 Stunden beendet werden, wenn man den Elektrolyten auf 70 bis 80° erwärmt und mit einer Stromdichte von 1,5 Amp. bei 1,5 bis 2 Volt Spannung arbeitet. Das Metall schlägt sich als schön schwarzer, festhaftender Ueberzug auf die Schale nieder. Um das Ende der Fällung mit Sicherheit zu erkennen, bringt man einen Streifen Platinblech, welcher als Hülfselektrode dient, in die Flüssigkeit und verbindet denselben leitend mit der Schale. Schwärzt der Platinstreifen sich nicht, so war die Abscheidung vollständig. Geschah die Abscheidung in der Kälte, so kann man die Lösung abgiessen und das Antimon auswaschen; bei Fällung in der Wärme dagegen muss das Auswaschen ohne Stromunterbrechung stattfinden. Nach dem Auswaschen mit Wasser spült man mit absolutem Alkohol aus, trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 80 bis 90° und wägt.

Maassanalytische Bestimmung des Antimons.

Die dem Antimontrioxyd entsprechenden Verbindungen werden in alkalischer Lösung durch Jod zu Pentoxydverbindungen oxydirt; sie verhalten sich also ähnlich, wie arsenige Säure (S. 125):

$$HSbO_2 + 2\,J + H_2O = HSbO_3 + 2\,JH.$$

Liegt Schwefelantimon vor, so erwärmt man dasselbe mit Salzsäure, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, wodurch in allen Fällen Antimontrichlorid gebildet wird (vergl. S. 140). Nach dem Auflösen von Antimonpentasulfid muss der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt werden.

Man versetzt die Lösung mit Weinsäure oder Kalium-Natriumtartrat, übersättigt mit Natriumhydrocarbonat, fügt Stärkelösung hinzu und titrirt mit Jodlösung bis zur Blaufärbung.

Zur Untersuchung von Brechweinstein $[2(KSbOC_4H_4O_6) + H_2O]$ löst man denselben in Wasser, versetzt mit Natriumhydrocarbonat und Stärkelösung und titrirt mit Jod. Györy hat jedoch gefunden, dass das Ende der Reaction in alkalischer Lösung nicht scharf ist, und hat deshalb die unten beschriebene, auf einem anderen

[1]) Chem.-Ztg. 13, 1218 (1889).

Princip beruhende Titrirung des Brechweinsteins in saurer Lösung angegeben.

Die maassanalytische Bestimmung der dem Pentoxyd entsprechenden Verbindungen beruht auf der S. 141 angegebenen Reaction zwischen Antimonpentachlorid und Jodkalium, wobei man das freigewordene Jod in Jodkaliumlösung überdestillirt und mittelst Natriumthiosulfat titrirt. Als Destillationsgefäss bedient man sich eines der bekannten Apparate von Mohr, Bunsen oder Fresenius, in welchem man die Antimonsäure oder das Antimoniat mit Salzsäure und einem Ueberschuss von Jodkalium kocht, bis die Farbe der Joddämpfe verschwunden ist. Einen allzu grossen Ueberschuss von Jodkalium vermeidet man zweckmässig, obgleich, wie Weller fand, die Gegenwart selbst der vierfachen nothwendigen Menge die Genauigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt. Muss die Antimonverbindung (oder metallisches Antimon) in Pentoxyd übergeführt werden, so oxydirt man die Substanz in einem Kölbchen mit Hülfe von Kaliumchlorat und concentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme und verjagt das überschüssige Chlor durch starkes Erhitzen vollständig. Nach Weller[1]) ist selbst bei längerem Kochen hierbei kein bemerkenswerther Verlust an Antimon zu befürchten.

Diese Methode dient nach Weller auch zur Bestimmung der beiden Oxydationsstufen des Antimons neben einander, da Antimontrioxyd aus Jodkalium kein Jod abscheidet. Man destillirt zu diesem Zwecke eine abgewogene Probe der Substanz mit Salzsäure und Jodkalium und findet aus der Menge des überdestillirten und in Jodkalium aufgenommenen Jods die in der Probe enthaltene Menge Pentoxyd, während man die Gesammtmenge des Antimons nach vorhergegangener Oxydation mittelst Salzsäure und Kaliumchlorats ebenfalls durch Destillation in der beschriebenen Weise erfährt.

Zur Bestimmung des Antimons in einem schwefelhaltigen Antimonerz, welches natürlich keine anderen, aus Jodkalium Jod abscheidenden Stoffe (Arsensäure, Eisenoxyd) enthalten darf, oxydirt man dasselbe, fällt die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum und bestimmt im Filtrat das Antimon auf die angegebene Weise.

Die für die Titrirung der arsenigen Säure in saurer Lösung mittelst Kaliumbromat angegebene Methode von Györy (S. 125) lässt sich auch zur Bestimmung des Antimons im Brechweinstein benutzen:

$$2\,KBrO_3 + 2\,HCl + 3\,Sb_2O_3 = 2\,KCl + 2\,HBr + 3\,Sb_2O_5.$$

Die Brechweinsteinlösung muss mit so viel Salzsäure versetzt werden, dass der anfangs entstehende weisse Niederschlag sich wieder auflöst, und dass derselbe beim Titriren infolge der Verdünnung der Lösung sich nicht wieder ausscheidet. Auf 0,332 g nimmt Györy 25 ccm 10 proc. Salzsäure; eine grössere Menge schadet auch hier nicht (vergl. S. 126), ist aber überflüssig.

[1]) Ann. d. Chem. 213, 364 (1882).

Causse[1]) giebt eine auf folgender Reaction beruhende Methode an: Wenn Antimontrioxyd, in freiem oder gebundenem Zustande, mit überschüssiger Jodsäure zusammengebracht wird, so wird das Trioxyd vollständig zu Pentoxyd oxydirt, während aus der bei dieser Oxydation wirksamen Menge Jodsäure das Jod frei wird und gemessen werden kann. Nach der Reactionsgleichung

$$5\,Sb_2O_3 + 2\,J_2O_5 = 5\,Sb_2O_5 + 2\,J_2$$

berechnet man aus der Menge des frei gewordenen Jods die Menge von Antimontrioxyd, bezw. Antimon.

Die zur Verwendung kommenden Lösungen sind

1. eine Lösung von Jodsäure. Man löst 50 g der käuflichen Säure in 250 ccm Wasser, lässt das in derselben häufig vorkommende Baryumjodat sich absetzen und decantirt die klare Lösung;
2. eine $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung;
3. eine 20 proc. Jodkaliumlösung;
4. eine frisch dargestellte Stärkelösung.

Die Zersetzung geschieht in einem der bei Jod beschriebenen Apparate. Man bringt 0,5 bis 0,6 g Antimontrioxyd in das Zersetzungskölbchen, fügt 20 bis 25 ccm Jodsäurelösung hinzu und beschickt das Absorptionsgefäss mit 10 ccm Jodkaliumlösung. Nach dem vollständigen Uebertreiben des Jods in der Siedehitze verdünnt man die Vorlageflüssigkeit mit ca. 100 ccm Wasser und titrirt das freie Jod mit Thiosulfat.

Handelt es sich um die Analyse von Verbindungen des Antimontrioxyds, so fällt man mit Schwefelwasserstoff, löst das Sulfür in Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff und fällt mit Natriumcarbonat Antimonhydroxyd aus. Dasselbe kann nach Entfernung des Chlornatriums durch Auswaschen direct mit Jodsäure behandelt werden, die Oxydation verläuft indessen regelmässiger, wenn man das Oxyd vorher in Kaliumbitartrat löst. Letzteres Salz, sowie freie Weinsäure sind ohne Einwirkung auf die Jodsäure, während sonstige Säuren, wie Wasserstoffsäuren, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, welche die Jodsäure zersetzen, nicht vorhanden sein dürfen.

Zur Bestimmung des Antimonpentoxyds neben Trioxyd ermitteln Gooch und Gruener[2]) zunächst durch Titrirung mit Jod den Gehalt des Gemenges an Trioxyd. Zu derselben Lösung, welche jetzt das gesammte Antimon als Pentoxyd enthält, wird letzteres dann mittelst Jodwasserstoff zu Trioxyd reducirt und die Gesammtmenge des Trioxyds durch eine zweite Titration mit Jod bestimmt. Der Titer der Jodlösung wird am besten auf reinen Brechweinstein eingestellt.

Man wägt von der zu untersuchenden Probe eine solche Menge ab, dass der Gesammtgehalt an Antimon nicht mehr als 0,2 g Antimon-

[1]) Compt. rend. 125, 1100 (1897). — [2]) Amer. Journ. of Science and Arts (Silliman) [3] 42, 113 (1891).

trioxyd entspricht, versetzt mit 1 g Natriumtartrat und mit einem Ueberschusse von Natriumhydrocarbonat und titrirt das vorhandene Antimontrioxyd mittelst Jod. Darauf fügt man zu der Lösung 4 g Weinsäure, neutralisirt mit Schwefelsäure, fügt noch 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und etwas mehr als 1 g Jodkalium hinzu, verdünnt auf 100 ccm und kocht im Erlenmeyerkolben bis auf 50 ccm ein, um das durch die Reduction frei gewordene Jod zu verjagen. Sollte alsdann noch Jod in der Flüssigkeit vorhanden sein, was sich durch Gelbfärbung zu erkennen giebt, so darf die Concentration nicht fortgesetzt werden, weil sich sonst ein Theil des Antimons als Trijodid verflüchtigen könnte, sondern man setzt zu der heissen Lösung tropfenweise schweflige Säure, bis die Farbe des Jods eben verschwunden ist. Darauf neutralisirt man annähernd mit Kaliumcarbonat, fügt etwa 20 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumhydrocarbonat hinzu und titrirt die mit Stärkelösung versetzte abgekühlte Flüssigkeit mit Jod. Aus der Differenz zwischen beiden Titrirungen berechnet sich die Menge des Antimons, welche in der höheren Oxydationsstufe vorhanden war.

Quantitative Trennung des Antimons von Silber.

Die Trennung des Antimons von Silber kann, wenn es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, durch Digeriren der Schwefelmetalle mit Schwefelalkali geschehen, welches Verfahren zur Trennung des Antimons von jedem der Metalle der Kupfergruppe gültig ist. Aus der Lösung des Sulfosalzes fällt man das Antimon entweder elektrolytisch als Metall, oder durch verdünnte Säuren als Schwefelantimon. Das combinirte Verfahren, das Antimon aus der Schwefelnatriumlösung durch den Strom zu fällen und das Schwefelsilber nach gewöhnlicher Methode zu bestimmen, führt rascher zum Ziel, als die von Freudenberg[1]) angegebene Abscheidung des Silbers aus einer mit Ammoniumsulfat versetzten ammoniakalischen Lösung, welche das Antimon als Pentoxyd enthalten muss. Da man hierbei eine Elektrodenspannung von 1,2 bis 1,3 Volt nicht überschreiten darf, so haftet der Silberniederschlag nicht fest an der Schale. Um einen festhaftenden, wägbaren Silberniederschlag zu erzeugen, muss man die Trennung in einer Lösung vornehmen, welche auf 0,1 g Metall ca. 1 g Cyankalium enthält, und die Spannung auf 2,3 bis 2,4 Volt erhöhen.

Die Bestimmung des Antimons in Legirungen oder Sulfiden mittelst Salpetersäure und Wägen des Rückstandes nach dem Glühen als Tetroxyd liefert nur annähernd richtige Resultate, weil beim Waschen immer eine geringe Menge Antimon in Lösung geht.

Durch Glühen in trockenem Chlorgasstrome lässt sich Antimon verflüchtigen und in einer vorgelegten Mischung von Salzsäure und Weinsäure auffangen.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 97 (1893).

Quantitative Trennung des Antimons von Blei.

Alle Verfahren, welche darauf beruhen, die Sulfide der beiden Metalle durch Schwefelalkali zu trennen, sind umständlich, und das rückständige Schwefelblei hält gewöhnlich Schwefelantimon zurück. Die zweckmässigste Art der Ausführung besteht darin, dass man die Probe (bei Legirungen in möglichst fein vertheiltem Zustande) mit Kalium- oder Natriumpentasulfid, oder dem vierfachen Gewichte eines Gemisches aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel, im Porcellantiegel schmelzt. Wendet man Natriumthiosulfat an, so muss dieses Salz vorher bei ca. 215° entwässert werden (bei 220 bis 225° zersetzt es sich schon). Man mengt die Legirung mit der vier- bis fünffachen Menge des entwässerten Salzes und erhitzt den gut bedeckten Porcellantiegel etwa eine halbe Stunde, ohne ihn zur Rothgluth zu bringen.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt und das Schwefelblei abfiltrirt. Nachdem man dasselbe einige Male mit concentrirter Natriumsulfidlösung gewaschen hat, wird es mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen. Man kann das Schwefelblei auf Zusatz von etwas Schwefelpulver durch ganz schwaches Glühen im Wasserstoffstrome in wägbare Form (PbS) überführen. Hierbei darf nur der Boden des Tiegels schwach rothglühend werden, da bei stärkerem Erhitzen Schwefelblei sich verflüchtigt. Ein 8 bis 10 Minuten langes Erhitzen genügt [1]). Bei genauen Bestimmungen muss das Schmelzen des gewaschenen Schwefelbleies mit Natriumthiosulfat wiederholt werden.

Das Antimon befindet sich nach der vorhergehenden Behandlung als Sulfosalz in einer viel Alkalipolysulfid enthaltenden Lösung. Der störende Einfluss der Polysulfide auf die Elektrolyse des Antimons und die Beseitigung desselben wurde schon S. 145 erwähnt. Will man das Antimon als Trisulfid bestimmen, so ist der beim Ansäuern der Lösung mitfallende Schwefel ebenso hinderlich. Man kann auch in diesem Falle die grösste Menge des Schwefels dadurch entfernen, dass man die Lösung des Antimonsulfosalzes mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, und nach und nach so viel von letzterem hinzugiebt, bis das Schwefelantimon auszufallen beginnt. Dann säuert man schwach mit Schwefelsäure an und erwärmt im Wasserbade, bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist, was sich durch Einleiten von Luft oder Kohlensäure beschleunigen lässt. Um das Antimon in der Form von Trisulfid zu wägen, was indess, wie bereits erwähnt wurde, kaum zu empfehlen ist, filtrirt man den Niederschlag auf einem bei 100° gewogenen Filter, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gründlich aus, bestimmt das Gewicht nach dem Trocknen bei 100° und entfernt den Niederschlag so vollständig als möglich von dem Filter. Man zerreibt ihn in einem trockenen Achatmörser und wägt die ganze

[1]) Classen, Journ. f. prakt. Chem. 96, 257 (1865).

Menge oder einen Theil derselben in einem Porcellanschiffchen ab. Dieses schiebt man in eine Glasröhre, welche in einem mit Thermometer versehenen Trockenkasten liegt, und leitet nun einen Strom trockener Kohlensäure durch die Röhre, während man dieselbe zur Verflüchtigung des Schwefels auf 260 bis 270° bis zum constanten Gewichte erhitzt. Das Erkalten des Schiffchens muss im Kohlensäurestrome geschehen, um Oxydation des Schwefelantimons zu vermeiden.

Die Wägung auf getrocknetem Filter lässt sich umgehen, wenn man das Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel durch ein gewogenes Asbestfilterrohr filtrirt. Nach dem Trocknen leitet man den Kohlensäurestrom durch das Rohr und erhitzt dieses vorsichtig mit der freien Flamme, bis das Schwefelantimon schwarz geworden und kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Siehe ferner bei Zinn S. 177.

Das Antimon lässt sich schneller bestimmen, wenn man das Schwefelantimon durch Salzsäure zersetzt, den frei werdenden Schwefelwasserstoff durch Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydirt und diese in der Form von Baryumsulfat wägt [1]). Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen darin, 1. dass der beigemengte Schwefel nicht stört, 2. dass es gleichgültig ist, ob das Schwefelantimon in Form von Tri- oder als Pentasulfid oder als ein Gemenge beider vorliegt, weil beide Schwefelungsstufen bei der Zersetzung mit Salzsäure dieselbe Menge Schwefelwasserstoff entwickeln:

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3$$
$$Sb_2S_5 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,S + SbCl_3,$$

3. dass die zur Wägung kommende Verbindung, das Baryumsulfat, ein hohes Moleculargewicht besitzt.

Die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds als Oxydationsmittel bietet ferner den Vortheil, keine Substanzen in die Lösung zu bringen, welche die Abscheidung von reinem Baryumsulfat beeinträchtigen; endlich scheidet sich letzteres unter diesen Umständen in schwer pulveriger Form ab, so dass es schneller und leichter zu filtriren ist, als unter sonstigen Verhältnissen.

Der in Fig. 10 (a. f. S.) dargestellte Apparat besteht aus dem Zersetzungskölbchen, in welches man das Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel bringt, dem aufgesetzten Kühler, welcher durch ein Gasableitungsrohr mit dem mit Glasperlen gefüllten Oxydationsrohre verbunden ist (an dessen Stelle jeder andere Absorptionsapparat dienen kann), einem mit Hahn versehenen Trichterrohre, durch welches man 50 ccm verdünnte Salzsäure zufliessen lässt, und einem bis in die Flüssigkeit tauchenden Zuleitungsrohre für Kohlensäure. Die Beschickung des Glasperlenrohres mit einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und $^1/_3$ Vol. Ammoniak regelt man derart, dass die eintretenden Gase immer durch eine Flüssigkeitssäule vom vierten Theile

---

[1]) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1061 (1883).

der Höhe der Röhre streichen müssen, während die unten abtropfende Lösung durch oben eintropfende Mischung beständig ersetzt wird. Man erhitzt den Inhalt des Kölbchens zum Kochen und setzt das Kochen unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure 15 bis 20 Minuten

Fig. 10.

lang fort. Die schliesslich aus dem Perlenrohre abgelassene Flüssigkeit kocht man ungefähr fünf Minuten lang, um etwas Thiosulfat, welches sich in der Regel gebildet hat, in Sulfat zu verwandeln und um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Darauf versetzt man vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. $3\,BaSO_4$ entsprechen Sb_2.

Finkener (S. 144), welcher über die Antimonbestimmung mittelst des aus Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoffs Versuche unter verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt hat, kam zu folgenden Resultaten:

1. Aus der Lösung von Schwefelantimon in gelbem Schwefel-

ammonium erhält man durch Ansäuern nur dann einen annähernd normal zusammengesetzten Niederschlag, wenn man die etwas concentrirte Lösung zunächst mit Essigsäure versetzt, um den etwa vorhandenen Ueberschuss von Schwefelammonium bis auf einen kleinen Rest zu zersetzen, darauf zum Vertreiben des Schwefelwasserstoffs erwärmt, mit Essigsäure zur Fällung des Schwefelantimons sauer macht und nach etwa viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade verdünnte Schwefelsäure bis zum guten Absetzen des Niederschlages zufügt.

2. Aus einer Lösung von Antimonpentachlorid in Weinsäure fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nur dann Schwefelantimon mit normalem Schwefelgehalt aus, wenn man der Lösung vor dem Fällen Ammoniumtartrat zusetzt, wodurch das frei werdende Chlor in Chlorammonium übergeführt wird.

3. Die aus einer Lösung von Antimontrichlorid in Weinsäure durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschläge liefern nur dann die normale Menge Schwefelwasserstoff, wenn kein Ammoniumsalz vorhanden oder wenn bei Gegenwart eines solchen die Menge freier Weinsäure nicht zu gering ist.

Finkener leitet bei seinen Versuchen den durch Kochen der Schwefelantimonniederschläge mit Salzsäure erzeugten Schwefelwasserstoff in titrirte Jodlösung und bestimmt das überschüssige Jod durch Titriren mit Natriumthiosulfat, ein Verfahren, welches längst vor Finkener in meinem Laboratorium durch Eliasberg ausgeführt wurde.

Jannasch[1]) trennt Antimon von Blei durch Erhitzen der Sulfide im Bromdampfstrome, wobei Antimonbromid sich verflüchtigt, während Bleibromid zurückbleibt. Der Bromirung muss die Sulfurirung der Substanz vorhergehen. Befindet sich die Substanz im Zustande eines feinen Pulvers, so können Oxyde, Sulfate (auch Ammoniumdoppelsalze), Nitrate und Halogenverbindungen direct durch Schmelzen mit reinem Schwefelpulver in Sulfide verwandelt werden. Handelt es sich aber um Sulfurirung eines Materials von gröberer Beschaffenheit (Metallschnitzel etc.), so wird eine vollkommene Umwandlung nur durch Zusammenschmelzen mit Jodschwefel erreicht. Ein ca. 15 procentiger Jodschwefel wird durch inniges Zusammenreiben von 10 g reinem Schwefelpulver mit 1,5 g reinem Jod in einem Porcellanmörser hergestellt und in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt.

Die Sulfurirung wird in dem für die Bromirung bestimmten Gefässe *F* (Fig. 7, S. 107) in der Art vorgenommen, dass man die Substanz in dem Gefässe mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Schwefels oder Jodschwefels überschüttet und durch geeignetes Schütteln mischt, dann einen durch concentrirtes Glycerin und Chlorcalcium getrockneten Strom von Schwefelwasserstoff durchleitet und die Masse vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Durch Nachhelfen mit einer zweiten Flamme treibt

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 194 (1895) und Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse (1897), S. 164.

man den Ueberschuss an Schwefel und Jod aus dem Rohre. Der grösseren Sicherheit wegen kann man die Operation mit einer zweiten Menge von Schwefel oder Jodschwefel wiederholen. Jede Operation dauert 15 bis 20 Minuten. Beim Schmelzen und Verjagen des Schwefels muss sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden, weil sich sonst minimale Mengen von Schwefelantimon verflüchtigen, was sich an kleinen röthlichen Flecken im Knierohre zu erkennen giebt.

Die Erhitzung im Kohlensäure-Bromstrome geschieht in demselben Apparate und in derselben Weise, wie bei Wismuth, S. 107, beschrieben wurde. In Ermangelung des beschriebenen Apparates kann man die Sulfurirung und Bromirung auch in einem Porcellanschiffchen im Glasrohre vornehmen. Das schräg nach unten gebogene, ausgezogene Ende der Glasröhre muss jedoch in den Vorstoss *c* eingeschliffen sein. Statt der Volhard'schen Vorlagen können selbstredend Peligot-Röhren oder andere Absorptionsapparate verwendet werden.

Man erhitzt im Bromstrome so lange, bis sich keine gelben Antimonbromiddämpfe mehr bilden. Zur Bestimmung des in der Vorlageflüssigkeit (1 Thl. Salpetersäure und 2 Thle. Wasser) gelösten Antimons wird die Lösung in einer Schale zunächst stark concentrirt; der Rückstand wird im gewogenen Porcellantiegel verdampft, nach Verjagung der Schwefelsäure zwei- bis dreimal mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) eingetrocknet und schliesslich durch Glühen in Antimontetroxyd übergeführt. Man kann auch das Antimon aus der Vorlageflüssigkeit als Sulfid abscheiden und dasselbe als Trisulfid oder besser als Tetroxyd bestimmen. Zur elektrolytischen Bestimmung würde man die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch machen, Natriumsulfid zufügen und wie S. 145 angegeben verfahren.

Bezüglich der Bestimmung des Bleibromids vergl. S. 109.

Enthält eine Antimon-Bleilegirung relativ viel Blei, so löst man dieselbe in einem Gemisch von Weinsäure und Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt den grössten Theil des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure aus.

Im Filtrate stumpft man den grössten Theil der freien Säuren ab und tröpfelt die Lösung in ca. 300 ccm einer Natriummonosulfidlösung, welche 20 bis 25 g Monosulfid und 10 g Natriumhydroxyd enthält. Nachdem das Bleisulfid sich in der Wärme abgesetzt hat, filtrirt man, wäscht es zuerst mit Schwefelnatriumlösung und schliesslich mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus. Behufs Wägung verwandelt man das Bleisulfid am besten mittelst Salpetersäure und Schwefelsäure in Bleisulfat. Die Bestimmung des Antimons in der Lösung des Sulfosalzes geschieht nach einer der S. 142 ff. beschriebenen Methoden.

Diese Methode liefert bei technischen Analysen von Hartblei etc. brauchbare Resultate.

Ueber weitere Methoden zur Trennung von Antimon und Blei vergl. Blei, S. 37.

Quantitative Trennung des Antimons von Quecksilber.

Siehe auch die S. 63 und 64 beschriebenen Methoden.

Eine von Jannasch[1]) angegebene Methode zur Trennung der beiden Metalle beruht auf der Behandlung ihrer Sulfide mit rauchender Salpetersäure, der Ueberführung des Antimons in Tetroxyd, und auf der Verflüchtigung des Quecksilbers beim Glühen im Sauerstoffstrome. Die wichtigste Operation hierbei ist die Verbrennung des Filters durch rauchende Salpetersäure, welche in folgender Weise auszuführen ist. Der ausgewaschene Sulfidniederschlag wird nach dem Trocknen bei 95° so vollständig wie möglich vom Filter getrennt und bei Seite gestellt. Das Filter wird in Streifen geschnitten und diese zusammengerollt in das Gefäss F (Fig. 7, S. 107) geworfen, in welchem sie nach und nach mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4 bis 1,5) übergossen und durch vorsichtiges Erwärmen gelöst werden. Danach erwärmt man das Gefäss auf 90 bis 100° (in einem Bade von syrupdicker Phosphorsäure) und verjagt den Säureüberschuss durch Ueberleiten eines trockenen Luft- oder Kohlensäurestromes. Den meist schwärzlich aussehenden Rückstand behandelt man noch einmal mit Salpetersäure und trocknet wieder. Nun bringt man den mit einem Platinspatel gut zerkleinerten Sulfidniederschlag in die Röhre, durchtränkt ihn mit verdünnter Salpetersäure und fügt allmählich die nöthige Menge concentrirter Salpetersäure hinzu. Nachdem man den Niederschlag in der vorhin beschriebenen Weise wieder zur Trockne gebracht hat, behandelt man ihn noch zweimal mit stärkster rauchender Salpetersäure und steigert dabei jedesmal die Temperatur bis auf 150 bis 180°, was die Vollständigkeit der Verbrennung ganz besonders befördert.

Nachdem die Vorlagen mit sehr verdünnter Salpetersäure gefüllt sind, leitet man Sauerstoff durch den Apparat, anfänglich langsam, um kein Antimon mitzureissen, und erhitzt das Gefäss, in bekannter Weise in der Richtung des Stromes fortschreitend, bis alles Quecksilber übergetrieben ist. Es geht hierbei nicht die geringste Spur Antimon über. Man lässt langsam erkalten und wägt das Antimontetroxyd sofort. Man kann dasselbe auch nach dem S. 153 angegebenen Verfahren mit Jodschwefel schmelzen und im Bromstrome verflüchtigen u. s. w. In Bezug auf die zur Bildung des Antimontetroxyds nöthige Temperatur sind die Versuche von Baubigny, S. 144, zu berücksichtigen.

Während des Eindampfens der Vorlageflüssigkeit fügt man zweckmässig 10 bis 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu, wodurch die Lösung des metallischen Quecksilbers beschleunigt wird. Man verdampft den grössten Theil der freien Salpetersäure und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Sollte sich hierbei basisches Salz ausscheiden, so bringt

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 359 (1896).

man dasselbe durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wieder in Lösung.

Quantitative Trennung des Antimons von Kupfer.

Die gewöhnlichste Trennung besteht darin, die Sulfide mehrfach mit Schwefelnatriumlösung zu digeriren.

Handelt es sich bei gewissen Mineralanalysen (z. B. Kupferkies) darum, das Antimon als einen für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers störenden Bestandtheil zu entfernen, so erhitzt man das fein zerriebene Mineral, mit der vierfachen Menge von Chlorammonium gemengt, ganz schwach im bedeckten Tiegel, wodurch das Antimon (und auch Arsen) fast vollständig als Chlorid verflüchtigt wird [1]) (vergl. auch S. 80).

Die Ueberführung des Antimons in lösliches Sulfosalz kann auch (z. B. beim Grauspiessglanz) durch Erhitzen des fein gepulverten Minerals mit entwässertem Natriumthiosulfat und Auslaugen der Schmelze bewirkt werden (vergl. S. 150).

Fein vertheilte Metalle (z. B. Antimon) schmelzt man mit Soda und Schwefel zusammen.

Ueber die Abscheidung des Kupfers als Rhodanür vergl. S. 93.

Die Trennung im Brom-Kohlensäurestrom nach Jannasch wird wie diejenige des Antimons vom Blei (S. 153) ausgeführt. Die Sulfide werden so lange im Bromdampfe erhitzt, bis das Bromkupfer geschmolzen ist und keine Antimonbromiddämpfe mehr übergehen, wobei zu starkes Erhitzen zu vermeiden ist, da das Kupferbromid etwas flüchtiger ist als das Bleibromid.

Quantitative Trennung des Antimons von Wismuth und Cadmium.

Die Trennung des Antimons von Wismuth und Cadmium beruht auf der Bildung des löslichen Antimonsulfosalzes nach S. 149.

Quantitative Trennung des Antimons von Arsen.

Von den älteren Methoden kommt nur noch die von Bunsen [2]) in betracht, welche darauf beruht, dass aus einer Lösung, welche die Metalle in der Form von Arsensäure und Antimonsäure enthält, durch Schwefelwasserstoff in der Kälte nur Antimonpentasulfid gefällt wird.

Man löst die Oxyde oder Schwefelverbindungen in einem Ueberschuss von reiner Kalilauge (das Kaliumhydroxyd muss durch Alkohol

[1]) Classen, Zeitschr. f. anal. Chemie 18, 388 (1879). — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 192, 317 (1878).

gereinigt sein), bringt die Lösung in einen Porcellantiegel von 150 ccm Inhalt und leitet einen raschen Strom von Chlorgas ein, bis das Alkali gesättigt ist. Darauf erwärmt man auf dem Wasserbade, fügt vorsichtig einen grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure hinzu und verdampft die Flüssigkeit bis etwa auf die Hälfte. Das Hinzufügen von Salzsäure und Eindampfen muss so oft wiederholt werden, bis alles Chlor ausgetrieben ist. Man löst in sehr verdünnter Salzsäure und setzt für jedes Decigramm der etwa vorhandenen Antimonsäure ungefähr 100 ccm frisch bereitetes, gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Je nach der Menge von Antimon entsteht sofort oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von Antimonpentasulfid. Nach dem Ausfällen muss der Ueberschuss von Schwefelwasserstoff, um eine partielle Fällung von Arsen zu verhüten, sofort durch einen stürmischen, durch Baumwolle filtrirten Luftstrom entfernt werden, was in 15 bis 20 Minuten geschehen ist. Der Niederschlag wird auf einem bei 110⁰ getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit Hülfe der Saugpumpe acht- bis zehnmal mit Wasser, darauf zweimal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder dreimal mit Alkohol gewaschen und bei 110⁰ bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Beschaffenheit des Niederschlages ist für die Filtration besonders geeignet, so dass das Auswaschen kaum eine Stunde in Anspruch nimmt.

Die Lösung ist frei von Antimon, aber das Antimonsulfid kann etwas Arsen zurückhalten, weshalb bei sehr genauen Analysen der Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser wieder in Kalilauge zu lösen und die Fällung zu wiederholen ist.

Zur Bestimmung des Arsens erhitzt man das Filtrat auf Zusatz weniger Tropfen Chlorwasser auf dem Wasserbade, leitet wiederholt und längere Zeit in der Wärme und während des Erkaltens einen raschen Strom Schwefelwasserstoff durch die Lösung und lässt den Niederschlag bei mässiger Wärme einen Tag lang absitzen. War während des Fällens und Erkaltens stets ein grosser Ueberschuss von Schwefelwasserstoff vorhanden, so besteht der Niederschlag aus reinem Arsenpentasulfid (mit wenig Schwefel gemengt), ohne jede Beimengung von Trisulfid. Derselbe wird auf einem bei 110⁰ getrockneten und gewogenen Filter genau so behandelt, wie der Antimonniederschlag.

Zu bemerken ist, dass nach Thiele[1]) der nach obigem Verfahren erhaltene Antimonniederschlag nicht reines Pentasulfid ist, sondern immer Trisulfid enthält. Der Genannte lässt es unentschieden, ob der Niederschlag schon bei seiner Bildung Trisulfid enthält, oder ob letzteres sich beim Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff durch Zersetzung des Pentasulfids bildet.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 263, 361 (1890).

Die Trennung des Antimons von Arsen wird einfacher durch die bei Arsen, S. 127 ff., beschriebene Destillationsmethode bewirkt. Da letztere von besonderem Interesse für die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn ist, so wird das Verfahren unter Zinn noch eingehender behandelt werden (S. 175).

Elektrolytische Trennung des Antimons von Arsen.

Die einfachste und sicherste Scheidung der beiden Metalle erzielt man durch Elektrolyse in einer freies Aetznatron enthaltenden Lösung von Schwefelnatrium (Classen). Hauptbedingung hierbei ist, dass das Arsen als Arsensäure in Lösung ist, weil nur in diesem Falle ein arsenfreier Niederschlag von Antimon erhalten wird. Enthält die Substanz arsenige Säure, so oxydirt man mit concentrirter Salpetersäure oder mit Königswasser und entfernt den Säureüberschuss vollständig durch Eindampfen im Wasserbade. Den Rückstand löst man in 80 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Natriumsulfidlösung und fügt 1 bis 2 g Aetznatron in Form von concentrirter Natronlauge hinzu. Will man die Abscheidung des Antimons über Nacht vor sich gehen lassen, so elektrolysirt man bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromdichte von ND_{100} = ca. 0,5 Amp. bei 0,8 bis 1,75 Volt Spannung. Erwärmt man dagegen die Lösung auf etwa 55°, so ist die Fällung bei den Stromverhältnissen ND_{100} = 1,5 Amp. und 1,1 bis 1,7 Volt in drei bis vier Stunden beendet.

Wenn die beiden Metalle in einer Lösung von Natriumpolysulfid enthalten sind, so behandelt man dieselbe, wie S. 145 angegeben wurde.

Das in Lösung gebliebene Arsensulfosalz wird zur Abscheidung von Schwefelarsen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Niederschlag nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs abfiltrirt. Man wäscht denselben aus, löst in Salzsäure und Kaliumchlorat, und fällt die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat.

Specielle Methoden.

Gehaltsbestimmung von Antimonerzen nach Carnot[1]). Da die Proben auf trockenem Wege wegen der Flüchtigkeit des Antimons mit grossen Verlusten verknüpft sind, so hat Carnot ein technisches Verfahren auf nassem Wege aufgestellt, welches darauf beruht, dass man durch Behandeln der Erze mit Salzsäure die Antimonverbindungen löst und aus der erhaltenen Lösung das Metall mittelst

[1]) Compt. rend. 114, 587 (1892).

Zinn ausfällt und nach dem Trocknen wägt. Je nachdem es sich um geschwefelte, oxydische oder bleihaltige Erze handelt, erleidet das Verfahren einige Modificationen.

1. Geschwefelte Erze. Je nach dem zu erwartenden Gehalte an Antimon wägt man 2 bis 5 g des Erzes ab, so dass die Lösung ungefähr 1 g Metall enthält, und übergiesst in einem Kolben mit 50 bis 60 ccm concentrirter Salzsäure. Man erhitzt im Sandbade, jedoch nicht bis zum Sieden, um mechanische Verluste zu vermeiden. Sobald die Reaction schwächer wird, giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter und behandelt den Rückstand in derselben Weise mit einer neuen Menge Säure, bis alles Lösliche in Auflösung gegangen ist. Der Vollständigkeit wegen erhitzt man den Rückstand zum dritten Male mit Salzsäure, welcher man einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt hat, bis auf 100°. Danach wird filtrirt und die Gangart mit verdünnter Säure gewaschen. In das Filtrat bringt man, nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser, ein Stück Zinnblech und erhitzt auf 80 bis 90°. Nach etwa einer Stunde ist das Antimon, wenn seine Menge ca. 1 g betrug, gefällt. Der Niederschlag wird durch Decantation mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, dann auf einem gewogenen Filter mit etwas heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, und bei 100° getrocknet. Der durch Oxydation verursachte Fehler ist unbedeutend. Das Verfahren liefert in kurzer Zeit Resultate, welche höchstens nur 1 Proc. vom wahren Antimongehalte abweichen.

2. Oxydische Antimonerze. Dieselben kommen oft mit Sulfiden gemengt vor und sind häufig schwierig durch concentrirte Salzsäure anzugreifen. Um diese Erze in leicht aufschliessbare Sulfide zu verwandeln, bringt Carnot 2 bis 5 g der fein pulverisirten Probe in einen Kolben mit flachem Boden, so dass das Pulver eine dünne, leicht von Gas zu durchdringende Schicht bildet. Dann leitet man mittelst eines Glasrohres, dessen unteres Ende sich unmittelbar über der Pulverschicht befindet, einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoff ein und erhitzt gleichzeitig den Kolben vorsichtig auf einem Drahtnetz, in der Art, dass die Temperatur 300° nicht übersteigt und somit kein Schwefelantimon sich verflüchtigen kann. Von Zeit zu Zeit schüttelt man den Inhalt des Kolbens, um die Einwirkung so vollständig wie möglich zu machen. Hierbei setzt sich etwas Wasser und Schwefel an den oberen Theilen der Glaswandung ab, und die Umwandlung ist nach Verlauf einer Stunde beendet. Danach behandelt man die Probe genau, wie unter 1. angegeben wurde.

3. Bleihaltige Erze. Einige Antimonerze enthalten Bleisulfid und -oxyd, welche sich in heisser, concentrirter Salzsäure ebenfalls auflösen. Während ein Theil des Bleichlorids beim Abkühlen auskrystallisirt und entfernt werden kann, bleibt ein anderer Theil gelöst und wird mit dem Antimon zusammen durch Zinn ausgefällt. Man

kann nun die Gegenwart des Bleies in dem Antimonniederschlage leicht nachweisen und auch dessen Menge annähernd bestimmen, indem man den Niederschlag mit etwas gelbem Schwefelammonium bei 50 bis 60^0 digerirt, wobei das Antimon sich löst und Bleisulfid zurückbleibt. Carnot schlägt vor, letzteres zu waschen, zu trocknen und zu wägen und das Gewicht, mit 0,9 multiplicirt, vom Gewichte des Antimon-Bleiniederschlages in Abzug zu bringen. Die Gegenwart von Eisen und Zink in der Lösung beeinträchtigt die Fällung nicht.

Die Methode kann nur als industrielle Schnellmethode, die annähernd genaue Resultate liefert, in betracht kommen; denn es fällt auch Arsen mit dem Antimon aus. Ausserdem hat Thiele nachgewiesen, dass das gefällte Antimon immer zinnhaltig ist. Der von der Oxydation beim Waschen herrührende Fehler wird zum Theil dadurch ausgeglichen, dass bei dieser Operation eine geringe Menge Antimon in Lösung geht.

Zinn.

Qualitativer Nachweis.

Aus Zinnchlorür- und Zinnchloridlösungen fällt metallisches Zink das Zinn als Metall aus. Auf einer Platinunterlage entsteht bei dieser Reaction kein schwarzer Fleck (Unterschied von Antimon). Bildet sich ein grauer Ueberzug von Zinn auf dem Platin, so ist derselbe in Salzsäure leicht löslich.

Die salzsaure Auflösung des ausgeschiedenen Zinns giebt mit Quecksilberchlorid, je nach der Menge des vorhandenen Zinnchlorürs, eine weisse, seidenartige Trübung, oder eine weisse Fällung von Quecksilberchlorür, oder bei grossem Ueberschuss des Zinnchlorürs eine graue Fällung von metallischem Quecksilber.

Metallisches Zinn giebt, mit Salpetersäure behandelt, unlösliche Zinnsäure, welche, nach dem Auswaschen, mit Zink und Salzsäure auf Platin zusammengebracht, keinen schwarzen Fleck erzeugt (Unterschied von Antimon).

Bringt man eine Spur metallischen Zinns zu einer durch Kupferoxyd grün gefärbten Borax- oder Phosphorsalzperle und erhitzt, so färbt sich die Perle infolge Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul undurchsichtig braunroth.

Zinnoxydlösungen unterscheiden sich von den Oxydullösungen dadurch, dass sie Quecksilberlösung nicht reduciren und mit Schwefelwasserstoff einen gelben Zinnsulfidniederschlag geben, während in Zinnoxydullösungen ein dunkelbrauner Niederschlag von Zinnsulfür entsteht. Beide Niederschläge sind in verdünnten Säuren unlöslich, in Schwefelalkalien löslich, das Zinnsulfür jedoch nur in polysulfidhaltigen. Aus diesen Lösungen werden beide durch Säuren als gelbes Zinnsulfid gefällt.

Ueber die Reactionen von alkalischen Zinnoxydullösungen mit Wismuthsalzen s. Wismuth, S. 102.

Das Verhalten der Zinnverbindungen, welche dem Zinndioxyd entsprechen, ist in manchen Punkten verschieden, je nachdem die Verbindungen der α- oder der β-Zinnsäure entsprechen; es wechselt also mit der Darstellungsart derselben. Die in der Analyse bei weitem am häufigsten vorkommende Form ist die β-Zinnsäure (Metazinnsäure),

welche durch Behandeln des metallischen Zinns, seiner Legirungen oder des Zinnsulfids mit concentrirter Salpetersäure als im Ueberschuss der letzteren unlöslicher, weisser Rückstand hinterbleibt.

Da es aber gewisse Zinnlegirungen giebt (besonders Kupfer-Zinnlegirungen, welche reich an Zinn und Phosphor sind), welche durch Salpetersäure nur sehr wenig angegriffen werden und durch Königswasser in Lösung gebracht werden müssen, so spielt die α-Zinnsäure, bezw. das ihr entsprechende Zinntetrachlorid ebenfalls eine Rolle in der Analyse. Die α-Zinnsäure entsteht aus der Zinntetrachloridlösung durch Fällen mit Alkali.

Was zunächst das Verhalten des Zinns zu Salpetersäure anlangt, so wirkt verdünnte Säure in anderer Weise ein als mässig concentrirte. Zinn in fein vertheilter Form löst sich in verdünnter Salpetersäure in der Kälte; kocht man die Lösung, so fällt Metazinnsäure aus. Concentrirte Säure dagegen verwandelt das Metall sofort in Metazinnsäure. So einfach es hiernach scheint, das Zinn durch Anwendung von concentrirter Salpetersäure und Wärme von den übrigen, in Salpetersäure löslichen, Metallen zu trennen, so wirkt doch die Gegenwart einiger Metalle störend. Behandelt man Zinnlegirungen, welche Wismuth, Blei, Kupfer, Arsen, Eisen enthalten, mit concentrirter Salpetersäure, so bleibt stets eine wägbare Menge der Oxyde dieser Metalle bei der Zinnsäure zurück (von Antimon ist dieses selbstverständlich). Ausserdem aber wirkt die Gegenwart von Eisen lösend auf die Metazinnsäure, ein Verhalten, auf welches schon Rose aufmerksam gemacht hat, und welches von Lepéz und Storch[1]) bestätigt wurde.

Die wichtigsten Unterschiede der α- und β-Zinnsäure sind folgende:

Salpetersäure löst α-Zinnsäure in feuchtem Zustande leicht; β-Zinnsäure ist in Salpetersäure unlöslich.

Schwefelsäure verhält sich in ähnlicher Weise; β-Zinnsäure nimmt unter Aufquellen beträchtliche Mengen derselben auf, die ihr aber durch Waschen mit Wasser entzogen werden.

Salzsäure löst α-Zinnsäure leicht; die Lösung wird durch einen Ueberschuss von Salzsäure nicht gefällt; β-Zinnsäure löst sich beim Kochen mit Salzsäure nicht, nimmt aber von derselben auf und löst sich, nach Entfernung des Salzsäureüberschusses, in Wasser zu einer klaren Lösung von Metazinnchlorid.

Kali- und Natronlauge lösen beide Modificationen auf (Metazinnsäure aber nur in frisch bereitetem Zustande), und die frisch bereiteten Lösungen enthalten jede Modification in ihrem eigenthümlichen Zustande. Aus der Lösung der Metazinnsäure fällt ein Ueberschuss an Natronlauge unlösliches Natriummetastannat, während durch einen

---

[1]) Monatshefte für Chemie 10, 283 (1889).

Ueberschuss an Kalilauge schwer lösliches, in Wasser aber wieder lösliches Kaliummetastannat fällt.

Wichtig ist das Verhalten der beiden Modificationen der Zinnsäure in salzsaurer Lösung. Eine frisch bereitete Lösung von Zinntetrachlorid in Wasser oder eine salzsaure Lösung von α-Zinnsäure (welche mit ersterer identisch ist) wird durch verdünnte Schwefelsäure, durch Salzsäure, sowie durch Salpetersäure nicht gefällt. Dagegen erzeugt Schwefelsäure in der salzsauren Lösung der β-Zinnsäure, auch auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure, eine Fällung von Metazinnsulfat. Erhitzt man den Niederschlag mit Salzsäure oder Salpetersäure, so löst er sich in Wasser auf, fällt aber nach kurzer Zeit von selbst wieder aus.

Kochen bewirkt die Abscheidung beider Modificationen aus ihren verdünnten, sauren Lösungen um so schneller, je weniger freie Säure vorhanden ist.

Kaliumcarbonat fällt beide Modificationen; der Niederschlag der α-Zinnsäure löst sich im Ueberschuss, derjenige der β-Säure nicht.

Die salzsauren Lösungen beider Modificationen werden durch Ammoniak gefällt; die Gegenwart von Weinsäure verhindert diese Fällung nur bei der α-Säure.

Bei all diesen Reactionen, welche in Lösen, Wiederausfällen, in Salzbildung und Wiederausfällen aus den Salzen bestehen, bleibt der Charakter der betreffenden Modification der Zinnsäure erhalten.

Umwandlungen der einen in die andere Modification finden unter folgenden Umständen statt: das gewöhnliche (α-) Zinnchlorid verwandelt sich in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen rascher in Metazinnchlorid. Das empfindlichste Reagens zur Auffindung von Metazinnchlorid ist eine Lösung von Zinnchlorür, welche die Lösung des ersteren gelb färbt. Barfoed[1]) empfiehlt Natronlauge als Unterscheidungsmittel der beiden Modificationen, da der mit dem Reagens in α-Zinnsäurelösung erzeugte Niederschlag sich leicht im Ueberschuss des Reagens löst, während die β-Zinnsäure vollständig gefällt wird.

Die Umwandlung der Metazinnsäure in gewöhnliche erreicht man durch Schmelzen mit Aetzalkalien, wobei Salze der α-Zinnsäure entstehen.

Die β-Zinnsäure geht unter Umständen auch in Berührung mit Chlorwasserstoff in α-Säure über[2]), und zwar ist die Menge der umgewandelten Metasäure um so grösser, je höher die Temperatur ist, je mehr Salzsäure zugegen ist, und je länger die Einwirkung dauert. Nach längerem Trocknen bei 100° ist die Umwandlung weit geringer. Diese Umstände verdienen beim Eindampfen von Metazinnsäurelösungen berücksichtigt zu werden, da α-Zinnchlorid mit den Salzsäuredämpfen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **101**, 369 (1867). — [2]) Barfoed, loc. cit.

sich verflüchtigt. Die Umwandlung von Metazinnsäure in α-Säure findet nach Allen[1]) auch statt, wenn man erstere mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die hierbei entstehende Lösung enthält gewöhnliches Zinnsulfat. Giesst man dieselbe in kaltes Wasser, so entsteht zunächst eine Lösung von gewöhnlichem Zinnsulfat, aus welcher sich aber bald ein Theil des Zinns als gewöhnliches Zinnhydroxyd abscheidet. Beim Kochen der Lösung wird alles Zinn als Metazinnsäure gefällt. Fügt man zu der nicht verdünnten schwefelsauren Lösung etwa das doppelte Volumen Salzsäure, so erhält man eine Lösung, welche stark verdünnt werden kann, ohne gefällt zu werden; dieselbe verhält sich in jeder Hinsicht wie eine Lösung von gewöhnlichem Zinnchlorid und ist frei von Metachlorid.

Auf geglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd wirkt heisse concentrirte Schwefelsäure nur sehr wenig ein, ebenso schmelzendes Kaliumhydrosulfat. Die entstehende wässerige Lösung enthält Zinnsulfat und giebt beim Kochen eine Fällung von Metazinnsäure. Diese Reaction hat grosse Analogie mit der Zersetzung des Titansulfats durch Verdünnung und Kochen.

Schwefelwasserstoff erzeugt in salzsauren Lösungen beider Modificationen der Zinnsäure gelbe Niederschläge, von welchen der aus der Metazinnsäure entstandene bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit sich mehr oder weniger braun färbt. Beide Niederschläge enthalten aber ausser Zinnsulfid noch Zinnsäure bezw. Metazinnsäure, was bei der Trennung des Zinns von Phosphor zu beachten ist.

Das Zinnsulfid ist löslich in heisser concentrirter Salzsäure, in Alkalisulfiden, Kali- und Natronlauge, etwas schwer in Ammoniak, fast nicht in Ammoniumcarbonat (Unterschied von Arsen); es ist unlöslich in Kaliumhydrosulfit (Unterschied von Arsen). Seine Fällung durch Schwefelwasserstoff wird verhindert, wenn die siedende Lösung eine grosse Menge von Oxalsäure enthält [Unterschied von Antimon und Arsen[2])].

Qualitative Trennung des Zinns von den Metallen der Kupfergruppe, sowie von Antimon und Arsen.

Befindet sich das Zinn neben diesen Metallen in Lösung, so fällt man die nicht zu viel freie Säure enthaltende Lösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff und digerirt die Schwefelmetalle mit Ammonium- bezw. Natriumsulfid, s. Antimon, S. 141. Die Lösung der Sulfosalze wird angesäuert, wodurch die Schwefelverbindungen von Arsen, Antimon und Zinn ausfallen. Nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs werden die Sulfide mit dem beigemengten Schwefel abfiltrirt und ausgewaschen. Der Nachweis der drei Metalle kann auf

[1]) Crookes, Select Methods, S. 384. — [2]) Clark.

verschiedene Art geschehen. Man kann, wie bei Antimon (S. 141) angegeben wurde, das Schwefelarsen durch Ammoniumcarbonat ausziehen; die ungelöst bleibenden Sulfide von Zinn und Antimon bringt man alsdann durch Behandeln mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat in Lösung. Einen Theil dieser Lösung prüft man im Marsh'schen Apparat auf Antimon (S. 140), den Rest derselben erwärmt man mit metallischem Eisen, wodurch das Antimon in Gestalt schwarzer Flocken ausfällt, während das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt wird. Nach dem Abfiltriren des Antimons prüft man die grüne Lösung mit Quecksilberchlorid auf Zinn (S. 161).

Eine andere Trennung der drei Metalle beruht auf der Unlöslichkeit des Schwefelarsens in heisser Salzsäure (S. 141). Die Antimon-Zinnlösung kann, wie vorhin erwähnt, geprüft werden; man kann den Antimonnachweis auch durch Behandeln eines Theiles der Lösung mit Zink oder Zinn auf einer Platinunterlage bewirken (S. 140).

Handelt es sich bei der Untersuchung von zinnhaltigen Legirungen, namentlich der Bronzen, um einen schnellen Nachweis des Antimons und Arsens neben Zinn, so erwärmt man den beim Oxydiren mit Salpetersäure erhaltenen Rückstand nach dem Auswaschen mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure. Einen Theil der abgegossenen Lösung reducirt man in der Höhlung des Platintiegeldeckels mit Zink, wobei ein entstehender schwarzer Fleck die Anwesenheit von Antimon anzeigt, während man den Rest der Lösung in den Marsh'schen Apparat bringt. Durch Betupfen der auf einer Porcellanschale erzeugten Flecken mit Natriumhypochloritlösung lässt das Arsen sich leicht neben eventuell vorhandenem Antimon erkennen.

Leitet man die Analyse einer Zinnlegirung durch Oxydation mittelst Salpetersäure ein, so darf in keinem Falle die Untersuchung des Rückstandes unterlassen werden, da geringe Mengen von Arsen, auf deren Feststellung es häufig ankommt, vollständig in den Zinn-(Antimon)-oxydrückstand übergehen können.

Zur Trennung der übrigen, bei dem unlöslichen Rückstande verbleibenden Metalle: Blei, Kupfer, Wismuth, Eisen, schmelzt man denselben mit Natriumcarbonat und Schwefel und laugt die Schmelze mit Wasser aus, wobei die Sulfide von Blei etc. ungelöst zurückbleiben. Behandeln mit concentrirter, gelber Kaliumsulfidlösung führt zu demselben Ziele wie Schmelzen mit Soda und Schwefel.

Allen (S. 164) untersucht den beim Behandeln von Legirungen mit Salpetersäure bleibenden Rückstand auf folgende Weise. Der gewaschene Rückstand wird mit einer mässigen Menge concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis starke Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen versetzt man mit dem zwei- bis dreifachen Volumen concentrirter Salzsäure und kocht, falls die Lösung nicht sofort klar sein sollte. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und theilt die Lösung in vier Theile.

Einen Theil der Lösung kocht man mit weichem Eisendraht, verdünnt mit etwa 2 Thln. Wasser, erhitzt noch einige Minuten lang und prüft mit Quecksilberchlorid auf Zinn.

Einen anderen Theil prüft man mit Zink oder Zinn auf einer Platinunterlage auf Antimon.

Einen dritten Theil der Lösung verdünnt man mit Wasser und prüft auf Eisen und Kupfer.

Zu dem Rest der Lösung setzt man nach dem Verdünnen Weinsäure, Ammoniak und Magnesiamischung, schüttelt stark, reibt die Glaswand des Gefässes mit dem Glasstabe und lässt einige Stunden stehen. Ist ein Niederschlag entstanden, oder haben sich die bekannten Streifen auf der Glaswand gebildet, so kann Arsen oder Phosphor vorhanden sein. Infolge der ausgedehnten Anwendung der Phosphorbronzen kommen beide Metalloide häufig zusammen vor. Zur Unterscheidung derselben benutzt Allen [1]) eine Lösung von Silbernitrat, welche mit Arsensäure einen braunen und mit Phosphorsäure einen gelben Niederschlag giebt, und zwar bringt er die Lösung direct mit dem Niederschlage bezw. mit den auf der Glaswand erzeugten Streifen zusammen, nachdem er dieselben durch Waschen mit Wasser von Ammoniak befreit hat. Für den Fall, dass beide Verbindungen zusammen vorkommen, gründet Allen die Unterscheidung derselben auf die Thatsache, dass Silberphosphat sich schneller in Essigsäure löst als Silberarseniat. Fügt man also allmählich Essigsäure zu dem gemischten Niederschlage, so tritt die braune Farbe des Silberarseniats mit grösserer Schärfe zu Tage. Es gelingt indessen nicht mit Sicherheit, in dem Filtrate durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak die gelbe Farbe des Silberphosphats als Zonenreaction hervorzurufen, weil letztere Verbindung in Ammoniumacetat löslich ist.

Wenn es daher auf eine genaue Unterscheidung ankommt, so wird man besser thun, den Ammonium-Magnesiumniederschlag in wenig Salzsäure zu lösen, das Arsen in der Wärme durch Schwefelwasserstoff zu fällen und im Filtrate durch Neutralisation mit Ammoniak den reinen Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlag wieder hervorzurufen.

Qualitative Trennung des Zinns von Quecksilber.

Auf das eigenthümliche Verhalten des Quecksilbersulfids und des Zinnsulfids in Schwefelammoniumlösung, wenn dieselben zusammen vorkommen, wurde schon bei Quecksilber (S. 63) hingewiesen. Behandelt man die im Gang der Analyse durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfide mit Schwefelammonium, so ist eine Trennung des Zinnoxyds von Quecksilberoxyd hierdurch nicht möglich. Die Sulfide

---

[1]) Chem. News 24, 119 (1871).

dieser beiden Metalle bilden eine Verbindung, welche in Wasser löslich ist und mehr oder weniger auch in verdünntem Schwefelammonium. Es wird daher in der Regel ein Theil des Quecksilbers in die Schwefelammoniumlösung übergehen, während ein Theil des Zinns bei den Sulfiden der Kupfergruppe zurückbleibt. Um dieses zu vermeiden, hat Cushmann [1]) den Gang der Analyse an dieser Stelle in der Weise modificirt, dass er die mit gelbem Schwefelammonium behandelten Sulfide der Kupfer- und Zinngruppe auf einem trockenen Filter abfiltrirt und dieselben anstatt mit Wasser mit einer 10 proc. Lösung von Ammoniumnitrat auswäscht, worin die Quecksilber-Zinnsulfidverbindung unlöslich ist, so dass also das gesammte Zinn bei den Sulfiden der Kupfergruppe zurückbleibt. Bei der nun folgenden Behandlung der Sulfide mit verdünnter, kochender Salpetersäure bleiben Quecksilbersulfid und Zinnoxyd ungelöst.

Nach vollständigem Auswaschen der Salpetersäure kann man das Zinnoxyd durch Digeriren mit Salzsäure in Lösung bringen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinns.

Zinn wird immer (falls es nicht als Metall auf elektrolytischem Wege abgeschieden wird) als Oxyd gewogen. Man bringt es in diese Form entweder durch Glühen der durch Oxydation des Metalles oder seiner Legirungen mittelst Salpetersäure erhaltenen Metazinnsäure, oder durch Glühen der aus Zinnoxydlösungen mittelst Natriumsulfats oder Ammoniumnitrats gefällten α- oder β-Zinnsäure, oder endlich durch Rösten des Zinnsulfürs oder -sulfids an der Luft. Die erste Methode ist die gebräuchlichste, wenn es sich um die Analyse des Metalles oder seiner Legirungen handelt, aber das erhaltene Product ist selten rein; es enthält meist wägbare Mengen der in der Legirung enthaltenen anderen Metalle, von welchen es nach weiter unten angegebenen Verfahren zu reinigen ist. Für die Filtration der Metazinnsäure sind die gehärteten Filter zu empfehlen. Das Zinnoxyd verliert die letzten Spuren Wasser nur in der Hitze des Gasgebläses.

Bei der Anwendung des zweiten Verfahrens ist es gleichgültig, ob die Lösung das Zinnoxyd in der α- oder β-Modification enthält. Existirt das Zinn in der der α-Zinnsäure entsprechenden Modification, war die Lösung also beispielsweise durch Behandeln einer Legirung mit Königswasser hergestellt worden, so muss die Lösung mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt werden, so dass nur ein geringer Säureüberschuss vorhanden ist. Darauf verdünnt man stark mit Wasser, fügt eine kalt gesättigte Lösung von Natriumsulfat oder Ammoniumnitrat hinzu und kocht. Die ausgeschiedene α-Zinnsäure wird zuerst

[1]) School of Mines, 1893.

durch Decantiren, darauf vollständig mit siedendem Wasser ausgewaschen, wobei namentlich darauf zu achten ist, dass sämmtliches Chlor entfernt ist, um beim Glühen keinen Verlust durch Verflüchtigung zu erleiden.

Enthält die Lösung das Zinn in der der Metazinnsäure entsprechenden Modification, war dieselbe also durch Auflösen von Metazinnsäure in Salzsäure erhalten worden, so kann die Fällung auch in concentrirterer und mehr freie Säure enthaltender Lösung bewirkt werden. Das ausgeschiedene Metazinnsäurehydrat wird, wie vorhin angegeben, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Da die Zinnsäure in diesen beiden Formen schwieriger auszuwaschen ist, so wird man diese Art der Fällung nur da anwenden, wo, wie bei gewissen Bronzen, eine directe Oxydation mit Salpetersäure nicht möglich ist.

Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$SnCl_4 + 4\,Na_2SO_4 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4 + 4\,NaCl + 4\,NaHSO_4.$$

Man kann die Reaction auch als in zwei Phasen verlaufend betrachten, unter der Annahme, dass sich zuerst Zinnsulfat bildet, welches durch Wasser zersetzt wird:

$$SnCl_4 + 2\,Na_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 4\,NaCl,$$
$$Sn(SO_4)_2 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Enthielt die α- oder β-Zinnchloridlösung Eisen, so findet sich stets eine grössere oder geringere Menge desselben in der gefällten Zinnsäure vor.

Die Abscheidung des Zinns als Sulfür oder Sulfid geschieht in mässig saurer, verdünnter Lösung durch Schwefelwasserstoff, und die Filtration wird nicht eher vorgenommen, bis der Niederschlag an einem warmen Orte sich abgesetzt hat und der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Handelt es sich um die Fällung des Zinnsulfids aus einer Schwefelalkalilösung durch Säure, so ist Schwefelsäure der Salzsäure vorzuziehen, weil dabei die Gefahr der Verflüchtigung von Zinnchlorid beim Glühen ausgeschlossen ist. Beim Waschen des Zinnsulfids setzt man dem Waschwasser eine geringe Menge einer schwach essigsauren Lösung von Ammoniumacetat hinzu, weil sonst der Niederschlag trübe durchs Filter geht. Falls bei gewissen Trennungen die Anwesenheit dieses Salzes im Filtrat von Nachtheil ist, bewirkt man die vollständige Auswaschung zunächst durch eine concentrirte Kochsalzlösung und wäscht diese durch Ammoniumacetat enthaltendes Wasser aus. Nach dem Trocknen des Niederschlages wird das Filter für sich im Porcellantiegel eingeäschert, die Asche mit etwas Salpetersäure befeuchtet und nach dem Verdampfen derselben der Niederschlag in den Tiegel gebracht. Man erhitzt zunächst bei aufgelegtem Deckel gelinde, dann bei offenem Tiegel stark, bis Gewichts-

constanz erreicht ist. Zum Entfernen von zurückgehaltener Schwefelsäure legt man beim Glühen ein Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel. (Bezüglich des Entfernens von Alkali s. S. 178.)

In anbetracht des umständlichen Auswaschens des voluminösen Zinnsulfids wird man diese Art der Bestimmung vermeiden, wo es möglich ist.

Bestimmung des Zinns auf elektrolytischem Wege.

Von den vorstehenden Methoden zur Zinnbestimmung liefern diejenigen, bei welchen das Zinn direct in der Form von Zinnsäure erhalten wird, wie schon erwähnt, gewöhnlich einen Glührückstand, welcher nicht als reines Zinnoxyd betrachtet werden darf, während die Umwandlung in Oxyd nach vorhergegangener Fällung als Schwefelzinn aus den angegebenen Gründen umständlich ist. Die Elektrolyse bietet auch bei diesem Metall ein schätzenswerthes Hülfsmittel, die Bestimmung auf ebenso einfache wie genaue Weise auszuführen. Im Gang der Analyse erhält man das Zinn in der Regel als Metazinnsäure oder als Sulfid. Im Nachstehenden sollen zunächst die Arbeitsbedingungen angegeben werden, unter welchen man diese Verbindungen, als rein vorausgesetzt, der Elektrolyse unterwirft, während weiter unten bei den Trennungen gezeigt wird, wie in einzelnen Fällen die unreinen Verbindungen zu behandeln sind.

Man bringt die auf gehärtetem Filter abfiltrirte Matazinnsäure sammt dem Filter in ein flaches Glasschälchen, auf dessen Boden man das Filter ausbreitet, übergiesst mit Oxalsäurelösung unter Zusatz von Ammoniumoxalat und erwärmt, bis der Niederschlag gelöst ist. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit muss auf ca. 0,3 g Zinn mindestens 4 g Oxalat und 9 bis 10 g Oxalsäure enthalten. Die Fällung geschieht in einer mattirten Platinschale. Unter Anwendung einer Stromdichte von $ND_{100} = 0,3$ Amp., welche man gegen Ende auf 0,6 Amp. steigert, und einer Elektrodenspannung von 3 bis 4 Volt dauert die Fällung acht bis zehn Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Die Dauer kann auf die Hälfte dieser Zeit reducirt werden, wenn man die Flüssigkeit auf 60 bis 65° erwärmt und mit einem Strome von $ND_{100} = 1$ bis 1,5 Amp. elektrolysirt. Das Auswaschen des Zinnbeschlages muss ohne Stromunterbrechung geschehen. Nach dem Ausspülen mit absolutem Alkohol wird die Schale im Luftbade bei 80 bis 90° getrocknet [1]).

Nach der im Laboratorium des Verfassers von Engels ausgearbeiteten Methode gelingt die Abscheidung von ca. 0,3 g Zinn in drei Stunden, wenn man das in Oxalsäure gelöste Zinnoxyd mit 0,3 bis 0,5 g salzsaurem Hydroxylamin, 2 g Ammoniumacetat und 2 g Weinsäure versetzt, auf 150 ccm verdünnt und bei einer Temperatur von

---

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl. (1897).

60 bis 70⁰ mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 1$ Amp. bei 4 bis 5 Volt Elektrodenspannung elektrolysirt.

Liegt das Zinn in der Form von Sulfid vor, so löst man es in der gerade erforderlichen Menge von ammoniakfreiem Schwefelammonium, verdünnt auf ca. 150 ccm und elektrolysirt die auf 50 bis 60^0 erwärmte Lösung mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 1$ bis 2 Amp., bei einer Elektrodenspannung von 3,5 bis 4 Volt, unter welchen Verhältnissen 0,3 bis 0,4 g Zinn in einer Stunde gefällt werden. Hat sich oberhalb des Zinnbeschlages Schwefel an der Platinschale festgesetzt, so entfernt man denselben mittelst eines mit Alkohol befeuchteten leinenen Tuches (Classen).

Ist das Zinnsulfid bei gewissen Trennungen in Natrium- oder Kaliumsulfid gelöst, so ist eine solche Flüssigkeit nicht zur Elektrolyse geeignet, da aus der concentrirten Lösung das Zinn gar nicht, aus der verdünnten nur unvollständig abgeschieden wird. Anstatt eine solche Lösung durch Kochen mit Ammoniumsulfat in eine Ammoniumsulfidlösung umzuwandeln (S. 180), ist es einfacher, das Schwefelzinn in Oxyd zu verwandeln und dieses in Oxalsäure zu lösen. Hierzu bedient man sich des Wasserstoffsuperoxyds. Um aber von diesem Reagens so wenig wie möglich zu verbrauchen, treibt man zuerst den grössten Theil des Schwefelwasserstoffs durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure aus, wobei die Flüssigkeit noch alkalisch bleiben muss, und erwärmt dann mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, bis die gebildete Zinnsäure rein weiss erscheint. Die Umwandlung in Oxalat geschieht, wie oben angegeben (Classen).

Maassanalytische Bestimmung des Zinns.

Da das Zinn zu den werthvollen Metallen gehört, und alle titrimetrischen Methoden zur Bestimmung desselben an Genauigkeit zu wünschen lassen, so sind bei exacten Bestimmungen die gewichtsanalytischen Methoden vorzuziehen. Kommt es dagegen auf grosse Genauigkeit nicht an, so kann man sich der einen oder anderen der im Folgenden angegebenen Titrirmethoden bedienen. Sie beruhen sämmtlich auf der reducirenden Wirkung der Zinnoxydulsalze.

1. Titrirung des Zinnchlorürs durch Jod. Handelt es sich um die Bestimmung eines Zinnoxydulsalzes, so löst man dasselbe in Salzsäure und verdrängt die Luft aus dem Kolben durch einen Kohlensäurestrom. Die in derselben Weise auszuführende Lösung des metallischen Zinns wird beschleunigt, wenn man das Zinn mit metallischem Platin in Berührung bringt. Man versetzt die Lösung mit einer Auflösung von 1 Thl. Natriumhydrotartrat und 3 Thln. reinem, wasserfreiem Natriumcarbonat, wodurch eine klare Flüssigkeit erhalten wird. Diese titrirt man auf Zusatz von Stärkelösung mit Zehntel-Jodlösung bis zur Blaufärbung. 1 ccm Jodlösung = 0,005867 g Zinn.

2. Titrirung des Zinnchlorürs mit Kaliumpermanganat, wobei die Menge Eisenoxydul gemessen wird, welche aus im Ueberschuss zugefügter Eisenoxydlösung durch das Zinnchlorür reducirt wird. Man fügt das Zinnoxydulsalz in fester Form oder in Lösung zu einer kochenden sauren Lösung von Eisenoxydsulfat, unterhält das Kochen noch einige Zeit, überzeugt sich mittelst Rhodankalium, dass noch überschüssiges Eisenoxyd vorhanden ist, verdünnt und titrirt mit Kaliumpermanganat. Zur Titerstellung des Chamäleons verfährt man in analoger Weise. Man stellt chemisch reines Zinn durch Fällen mit Zink dar, löst es in einem Platintiegel in Salzsäure, bringt die Lösung in Eisensulfatlösung und titrirt in der angegebenen Weise.

Das Zinnsalz des Handels, welches in reinem Zustande die Zusammensetzung $SnCl_2 + 2 H_2O$ hat, beim Aufbewahren aber sich zum Theil oxydirt, wird auf seinen Gehalt an Zinnoxydul am besten durch Zehntel-Chromlösung (4,911 g Kaliumdichromat im Liter) titrirt, unter Anwendung von Jodkalium und Stärke als Indicator. Behufs Titerstellung der Chromlösung löst man 0,5 g reines, durch Zink gefälltes Zinn, in Contact mit Platin, in viel Salzsäure auf, setzt Stärkelösung und einige Tropfen Jodkalium hinzu und lässt aus der Bürette die Chromsäure hinzufliessen, bis die durchsichtige grünblaue Farbe des Chromchlorids in die undurchsichtige, tiefblaue Farbe der Jodstärke übergeht, und berechnet den empirischen Wirkungswerth von 1 ccm Chromlösung.

Zur Analyse des Zinnsalzes löst man eine abgewogene Menge desselben in Salzsäure und verfährt in analoger Weise wie bei der Titerstellung. Ein beim Auflösen des Zinnsalzes etwa bleibender unlöslicher, weisser Rückstand stört die Titrirung nicht.

In Bezug auf die den Zinntitrirungen anhaftenden Mängel vergl. Mohr-Classen [1]).

Trennung des Zinns von Silber.

Kommen die beiden Metalle als Legirung vor, so oxydirt man mit Salpetersäure und bestimmt das Zinn als Zinnoxyd; die Sulfide würde man durch Digeriren mit Schwefelammonium trennen.

Trennung des Zinns von Blei und Kupfer.

Es wurde oben schon erwähnt, dass beim Behandeln von Legirungen mit Salpetersäure der ungelöst bleibenden Metazinnsäure wägbare Mengen der anderen Metalle beigemengt bleiben, von welchen dieselbe durch Erwärmen mit Salpetersäure nicht befreit werden kann. Man kann das geglühte und gewogene Zinnoxyd mit Soda und Schwefel

---

[1]) Lehrb. d. Titrirmethode, 7. Aufl., S. 262, 290, 342, 802 (1896).

schmelzen, die nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser ungelöst bleibenden Sulfide durch starkes Glühen in Oxyde verwandeln und deren Gewicht von dem zuerst gefundenen Gewichte abziehen, worauf man die Oxyde wieder in Salpetersäure löst und die filtrirte Lösung der Hauptlösung des Kupfers etc. hinzufügt.

Viel einfacher gestaltet sich die Trennung, wenn man nach dem Vorschlage von Busse[1]) in folgender Weise verfährt. Etwa 1 g der Legirung wird in einem bedeckten Becherglase mit 6 ccm Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht übergossen; darauf lässt man vorsichtig 3 ccm Wasser zufliessen, so dass die Mischung und der Angriff der Legirung nur allmählich stattfindet. Nach beendigter Einwirkung wird zum Sieden erhitzt und mit 50 ccm heissem Wasser verdünnt. Nachdem die über dem Zinnoxyd stehende Lösung klar geworden, filtrirt man (am besten auf einem gehärteten Filter), wäscht das Zinnoxyd mit heissem Wasser, dem man anfangs etwas Salpetersäure zusetzt, aus und trocknet. Man bringt den Niederschlag möglichst vollständig in einen gewogenen Porcellantiegel, verascht das Filter in einem Porcellanschälchen, fügt die Asche zum Niederschlage, befeuchtet mit einem Tropfen Salpetersäure, trocknet und glüht, zuletzt über dem Gebläse. Das so erhaltene Zinnoxyd ist weiss und enthält kaum Spuren von Kupfer.

Das Filtrat vom Zinnoxyd wird mit 2 g concentrirter Schwefelsäure verdampft, bis alle Salpetersäure entfernt ist, und das Blei in bekannter Weise als Sulfat bestimmt.

In dem vom Alkohol befreiten Filtrate wird das Kupfer in Gegenwart von schwefliger Säure mit einer Lösung von Rhodanammonium, welche 2 g des Salzes enthält, gefällt (s. Kupfer, S. 74).

Die Trennung des Zinnsulfids von Blei- und Kupfersulfid durch wiederholtes Digeriren mit Schwefelnatriumlösung wird man nur in den Fällen anwenden, wo sie sich nicht umgehen lässt.

Die Trennung des Zinns von Blei kann auch genau wie diejenige des Antimons von Blei nach der S. 153 beschriebenen Methode von Jannasch ausgeführt werden.

Trennung des Zinns von Quecksilber.

Die Trennung des Zinns von Quecksilber kann bei Legirungen durch Salpetersäure oder auch durch Abdestilliren des Quecksilbers bewirkt werden. Die Sulfide können durch Schwefelammonium nicht quantitativ getrennt werden (vergl. S. 166).

Jannasch[2]) trennt die beiden Metalle durch Glühen ihrer Sulfide im Sauerstoffstrome, wobei das Quecksilber als solches überdestil-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 53 (1878). — [2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 12, 132 (1896).

lirt, während Zinnoxyd zurückbleibt. Man bedient sich hierzu des bei Wismuth S. 107 beschriebenen Apparates (Fig. 7) mit der Abänderung, dass zwischen dem Verbrennungsrohr *F* und dem Sauerstoffgasometer nur die mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Flasche *B* nebst dem aufgesetzten, mit Natronkalk gefüllten Rohre eingeschaltet ist. Die Vorlagen werden mit sehr verdünnter Salpetersäure gefüllt. Nach dem Trocknen bei 90° entfernt man das Sulfidgemenge möglichst vollständig vom Filter, zerschneidet letzteres in Stückchen und bringt dieselben in das Verbrennungsrohr *F* in der Art, dass nur die dem Gasometer zugekehrte Hälfte des horizontalen Rohres mit Papier gefüllt ist. Sobald das Gefäss *F* mit Sauerstoff gefüllt ist, erhitzt man den aufsteigenden Theil der schiefwinkeligen Knieröhre mit einer 10 bis 15 cm hohen Flamme, während man den Flachbrenner allmählich den Filterschnitzeln in der dem Sauerstoffstrome entgegengesetzten Richtung nähert. Das Papier verbrennt ohne Theerabscheidung, und man erhitzt so lange, bis das zurückbleibende Zinnoxyd weiss geworden ist. Man lässt erkalten, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in das Rohr und destillirt das Quecksilber über. Das rückständige Zinnoxyd kann direct im Apparate gewogen werden. Der Inhalt der Vorlagen wird in der beim Antimon S. 155 beschriebenen Weise behandelt.

Trennung des Zinns von Wismuth.

Die genaue Trennung bietet nach den gewöhnlichen Methoden Schwierigkeiten. Beim Oxydiren einer Legirung durch Salpetersäure wird wismuthhaltiges Zinnoxyd erhalten. Es wäre also eine fernere Trennung durch Schmelzen mit Soda und Schwefel erforderlich (S. 171). Andererseits ist die Trennung der Sulfide durch Digeriren mit Schwefelkalium unvollständig, wie früher Schneider[1]) und neuerdings Stillmann (siehe Wismuth, S. 103) gefunden haben.

Jannasch[2]) erhält auf einem Umwege wismuthfreies Zinnoxyd. Zu dem Ende zersetzt und destillirt man die Schwefelverbindungen im Bromdampf nach der bei Antimon (S. 153) beschriebenen Methode. Liegen die Metalle in der Form von Legirung zur Trennung vor, so bewirkt man zunächst die Sulfurirung des mit einem scharfen Federmesser in dünne Schnitzelchen zerschnittenen Metalles mit Jodschwefel, wie ebendaselbst angegeben. Die Vorlagen sind mit verdünnter Salpetersäure (1 : 2) gefüllt. Nach beendeter Destillation dampft man den Gesammtinhalt der Vorlagen in einer Porcellanschale bis auf ein geringes Volumen ein, bringt den Rückstand in einen grossen Berliner Porcellantiegel mit unversehrter Glasur, verdampft zur Trockne und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 64 (1857). — [2]) Prakt. Leitf. d. Gewichtsanalyse, S. 167 (1897).

verjagt die Schwefelsäure durch Glühen. Letztere Operation ist nöthig, um die Zinnsäure in den unlöslichen Zustand überzuführen. Erwärmt man nun den Rückstand längere Zeit und wiederholt mit Salpetersäure (1 : 3), unter Zerdrücken der Stückchen mittelst eines Glasstabes, so geht alles Wismuthoxyd in Lösung. Man filtrirt und wäscht das Zinnoxyd mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, trocknet und glüht.

Nachdem man das Filtrat durch Abdampfen von der grössten Menge Salpetersäure befreit hat, fällt man das Wismuth durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd, s. Wismuth, S. 104.

Bei genauen Analysen ist das geglühte Wismuthoxyd, welches die Porcellantiegel gern angreift, auf einen Gehalt an Kieselsäure zu untersuchen, dadurch, dass man es in Salpetersäure löst, die eventuell vorhandene Kieselsäure abfiltrirt und deren Gewicht in Abzug bringt. Es empfiehlt sich, auch das Zinnoxyd in demselben Tiegel zu glühen, in welchem die Schwefelsäure verjagt wurde.

Die vorstehend beschriebene Trennung dient namentlich zur Analyse des Wood'schen Metalles. Die im Apparate im geschmolzenen Zustande zurückbleibenden Bromide von Blei und Cadmium werden in Chlorwasser gelöst und nach S. 115 getrennt.

Trennung des Zinns von Cadmium.

Die Trennung des Zinns von Cadmium kann mittelst Salpetersäure oder Schwefelalkalien bewirkt werden.

Befinden sich die Metalle in salzsaurer Lösung, in welcher das Zinn als Chlorür enthalten ist, und will man das Zinn mit Natriumsulfat als Zinnsäure fällen, so ist es nach French[1]) vortheilhaft, die hierzu nothwendige Oxydation zu Zinnchlorid mit Wasserstoffsuperoxyd zu bewirken. Neutralisirt man die salzsaure Lösung nahezu mit Kalilauge, fügt Wasserstoffsuperoxyd hinzu und erhitzt die verdünnte Lösung zum Kochen, so fällt die Zinnsäure in flockiger, leicht filtrirbarer und auswaschbarer Form aus, während man dieselbe nach dem gewöhnlichen Verfahren in einer Form erhält, welche die nachfolgenden Operationen sehr erschwert. In dem auf die Hälfte des Volumens verdampften Filtrate fällt man das Cadmium in der Siedehitze mit Kaliumcarbonat.

Trennung des Antimons von Zinn.

Handelt es sich darum, das Antimon allein zu bestimmen, so bietet die bei Antimon (S. 147) angegebene Methode ein einfaches Mittel hierzu. Im Gegensatze zu Antimonpentoxyd, welches, wie dort beschrieben, durch Destillation mit Salzsäure und Jodkalium Jod frei macht, wirkt

---

[1]) Chem. News 65, 133 (1892).

Zinnoxyd resp. Zinnchlorid in saurer Lösung nicht auf Jodkalium ein. Aus einem Gemenge der höchsten Oxydationsstufen der beiden Metalle lässt sich somit Antimon auf jodometrischem Wege bestimmen.

Ist die zu analysirende Substanz eine Antimon-Zinnlegirung, so findet man das Zinn aus der Differenz. Liegt das Gemenge der Sulfide beider Metalle vor, wie man es im Gang der Analyse gewöhnlich erhält, so oxydirt man dasselbe (S. 147), scheidet die Schwefelsäure ab (S. 147) und bestimmt das Antimon auf obige Weise. In diesem Falle könnte das Zinn nur aus der Differenz, wie sie sich aus der gesammten Analyse ergiebt, ermittelt werden, da das Gemenge der Sulfide behufs Wägung nicht getrocknet werden kann, indem das Zinnsulfid seine letzten Antheile Wasser erst bei einer Temperatur abgiebt, bei welcher schon ein Theil des Schwefels zu entweichen beginnt [1]).

Warren (S. 182) verwandelt die gemengten Sulfide durch Glühen in ein Oxydgemisch.

Die Trennung des Antimons von Zinn durch Elektrolyse siehe im folgenden Artikel.

Trennung des Zinns von Arsen und Antimon.

Diese drei Metalle kommen häufig im Gang der Analyse zusammen vor, und ihre Trennung nach den älteren Methoden war eine der schwierigsten und umständlichsten der ganzen Mineralanalyse. Infolge der Arbeiten von Fischer, Hufschmidt-Classen-Ludwig und Piloty-Stock ist die Abscheidung des Arsens durch das Destillationsverfahren zu einer einfachen und sicher auszuführenden Operation gemacht worden, während die noch grössere Schwierigkeiten bietende Trennung des Antimons und Zinns mit Hülfe der Elektrolyse nach der Methode des Verfassers als eine der leichtesten Methoden bezeichnet werden kann. Wohl in keinem Falle zeigt sich die Ueberlegenheit der elektrolytischen Trennung so sehr, wie gerade bei der Trennung dieser beiden Metalle.

Die Abdestillirung des Arsens ist S. 127 ff. ausführlich beschrieben worden. Wenn es sich nur um die Bestimmung des Arsens handelt, so verdient die Reduction mittelst Eisenoxydulsalz den Vorzug, weil dabei der Arsengehalt im Destillate durch Titration direct ermittelt werden kann. Sind aber Antimon und Zinn zugegen, so ist das Verfahren von Piloty-Stock zu empfehlen, welches einen Destillationsrückstand hinterlässt, der sich zur elektrolytischen Trennung der beiden Metalle direct eignet. Man neutralisirt mit Natronlauge, concentrirt durch Abdampfen, versetzt mit 80 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, reinen Natriummonosulfidlösung und setzt so viel von einer concentrirten, reinen Natronlauge hinzu, dass etwa 1 bis 2 g

---

[1]) Weller, Ann. Chem. 213, 368 (1882).

Natriumhydroxyd in der Flüssigkeit vorhanden sind. Unter diesen Umständen wird durch einen geeigneten Strom nur das Antimon niedergeschlagen. Man kann die Trennung je nach Belieben über Nacht vor sich gehen lassen oder auch innerhalb zwei Stunden ausführen. Im ersteren Falle unterwirft man die Lösung in der mattirten Platinschale bei gewöhnlicher Temperatur der Wirkung eines Stromes von $ND_{100} = 0{,}2$ bis 0,4 Amp., bei 0,5 bis 0,7 Volt Elektrodenspannung, unter welchen Verhältnissen die Trennung etwa 15 Stunden in Anspruch nimmt, während in der auf 50 bis 60° erwärmten Lösung die Trennung in zwei Stunden bewirkt wird, wenn man nur dafür sorgt, dass die Elektrodenspannung 0,7 Volt nicht übersteigt [1]). Das Auswaschen geschieht ohne Stromunterbrechung.

Die Natrium-Zinnsulfidlösung wird nach der S. 170 angegebenen Weise behandelt und das Zinn elektrolytisch bestimmt.

Man kann die elektrolytische Trennung der drei Metalle auch in anderer Reihenfolge vornehmen, indem man, unter der Voraussetzung, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, zuerst das Antimon ausfällt (S. 158). Aus der Arsen-Zinnlösung fällt man die Sulfide durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure aus, oxydirt mit Kaliumchlorat und Salzsäure und destillirt das Arsen ab.

War die Destillation im Schwefelwasserstoff-Salzsäuregasstrom vorgenommen worden, so ist der Rückstand nach Neutralisation mit Ammoniak und Versetzen mit Schwefelammonium sofort zur Elektrolyse des Zinns bereit. Hatte man dagegen mit Eisenoxydulsalz reducirt, so muss aus der Eisen-Zinnlösung das Zinn zuerst mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Das Zinnsulfid wird in Schwefelammonium gelöst und die Lösung elektrolysirt.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn nach W. Hampe. Demjenigen, welcher aus dem einen oder dem anderen Grunde die gewöhnliche Trennungsmethode der elektrolytischen vorzieht, bietet das Hampe'sche Verfahren Vortheile [2]). Dasselbe unterscheidet sich von dem früher allgemein gebräuchlichen Rose'schen Verfahren in der Hauptsache dadurch, dass die Umwandlung des Antimons in unlösliches Natriumantimoniat anstatt durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat im Silbertiegel, auf nassem Wege durch Behandeln mit Natriumsuperoxyd bewirkt wird, wodurch die umständlichste Operation der Methode beseitigt wird. Ausgehend von der im Gang der Analyse erhaltenen Lösung der Schwefelmetalle in Schwefelalkali verfährt Hampe wie folgt:

Die Lösung der Sulfosalze wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Schwefelwasserstoff abdunsten gelassen und der Niederschlag abfiltrirt. Man überzeugt sich, ob das Filtrat keine Nach-

[1]) Versuche im Laboratorium des Verfassers, ausgeführt von Waller [Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 241 (1897)]. — [2]) Chem.-Ztg. 18, 1900 (1894).

fällung mehr giebt. Der vom Filter abgetrennte Niederschlag wird in ein kleines Becherglas gebracht, der am Papier festhaftende Theil wird in möglichst wenig, frisch bereitetem Schwefelammonium gelöst und die Lösung mit dem Niederschlag vereinigt. Man säuert mit concentrirter Salzsäure an, oxydirt mit Kaliumchlorat, verjagt das freie Chlor, versetzt mit Weinsäure und filtrirt den ungelöst gebliebenen Schwefel ab. Beim Uebersättigen mit Ammoniak muss das Filtrat völlig klar bleiben, anderenfalls war zu wenig Weinsäure genommen. Bei Gegenwart von Zinn ist eine grössere Menge Weinsäure erforderlich, als wenn nur Antimon zugegen ist. Man fällt aus der möglichst concentrirt gehaltenen Lösung das Arsen mit Magnesiamixtur, löst den Niederschlag in Salzsäure und wiederholt die Fällung durch Uebersättigen mit Ammoniak.

Aus den vereinigten, mit Salzsäure angesäuerten Filtraten fällt man durch Schwefelwasserstoff die Sulfide von Antimon und Zinn aus, bringt die Hauptmenge des Niederchlages in ein Becherglas, löst den Rest in möglichst wenig, frisch bereitetem Schwefelnatrium und nimmt auch das Auswaschen des Filters mit der geringsten Menge, tropfenweise zuzusetzenden Wassers vor. Zu der concentrirten, kalten Lösung der Sulfosalze fügt man nun Natriumsuperoxyd in kleinen Portionen hinzu. Hampe empfiehlt, letzteres aus der Mitte der Blechbüchsen, in welchen es verpackt wird, zu nehmen, da die in Berührung mit dem verzinnten Eisenblech befindlichen Partien zuweilen Spuren von Zinn enthalten. Man fügt von dem Reagens so lange hinzu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und auf erneuten Zusatz infolge von Sauerstoffentwickelung schäumt. Die Flüssigkeit enthält jetzt Natriumhydroxyd, Natriumsulfat, -stannat und unlösliches Natriumantimoniat. Man kocht auf, lässt erkalten und setzt zur vollständigen Abscheidung des Natriumantimoniats ein Drittel des vorhandenen Flüssigkeitsvolumens an Alkohol von 0,833 spec. Gewicht hinzu. Die fernere Behandlung des Niederschlages geschieht nach dem von Rose angegebenen Verfahren: man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, spült mit Alkohol (1 Vol. Alkohol + 3 Vol. Wasser) nach und wäscht nach einander mit folgenden Gemischen aus: zuerst mit 1 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (0,833), dann mit 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Alkohol. Allen Waschflüssigkeiten setzt man einige Tropfen Sodalösung zu.

Das Natriumantimoniat löst man in einem Gemische von Salzsäure und Weinsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und trocknet den Niederschlag auf nicht gewogenem Filter. Der vom Filter abreibbare Theil wird durch Erhitzen im Kohlensäurestrome in Trisulfid übergeführt und gewogen (S. 150); der am Filter haftende Theil wird in wenig Schwefelammonium gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porcellantiegel zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt und als Antimontetroxyd gewogen (s. S. 142).

Zur Bestimmung des Zinns verjagt man aus den vereinigten Filtraten den Alkohol, säuert an, fällt mit Schwefelwasserstoff und wägt

das Zinn nach dem Rösten als Zinnoxyd (S. 167). Grössere Mengen von Schwefelzinn lassen sich durch Waschen nur schwierig von Alkali befreien. Es ist dann besser, den Niederschlag in Schwefelammonium zu lösen und die Fällung mit Schwefelsäure zu wiederholen.

Hat man ein Gemenge der drei Schwefelmetalle, in welchem das Antimon gegenüber dem Arsen und Zinn vorwaltet, z. B. bei der Analyse von Hartblei, so ist es zweckmässig, das Antimon zuerst abzuscheiden. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die drei Sulfide sich in Schwefelnatrium- (nicht Schwefelkalium-) lösung befinden. Die Lösung wird, nach event. Concentriren, mit Natriumsuperoxyd, wie oben, oxydirt, und enthält nun ausser den oben genannten Salzen noch Natriumarsenat. Letzteres stört die Trennung des Natriumantimoniats nicht.

Aus dem vom Alkohol befreiten, Zinn und Arsen enthaltenden Filtrate lässt sich jedoch letzteres nicht direct als Ammonium-Magnesiumarsenat quantitativ abscheiden, weil die grosse Menge Natriumsalze einen Theil der Arsenverbindung in Lösung hält. Es bleibt nichts anderes übrig, als das Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols mit Salzsäure anzusäuern, mit Schwefelwasserstoff zu fällen, die Sulfide mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung zu bringen und in dieser Lösung die Trennung zu bewirken.

Die immer mehr zur Verwendung kommenden Weissmetalle (Antifrictionsmetalle) bilden ein häufig sich darbietendes Analysenobject in den metallurgischen Laboratorien. Da in anbetracht der in den weitesten Grenzen wechselnden Verhältnisse der Componenten dieser Legirungen ein allgemein gültiges Schema für die Untersuchung sich nicht aufstellen lässt, so werden Mittheilungen über specielle Methoden aus der Praxis willkommen sein. Als Schnellmethode für Betriebszwecke geben Schmidt und Dreyer[1]) folgendes Verfahren zur Trennung von Zinn, Antimon, Blei und Kupfer an, welches ihnen Resultate liefert, die durchschnittlich auf 99,7 Proc. auskommen.

Etwa 1 g der fein geriebenen, bezw. gefeilten und gesiebten Substanz wird mit ca. 6 g eines Gemisches von gleichen Theilen Soda und Schwefel im bedeckten Porcellantiegel 20 Minuten lang geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht, das Ganze in einem Becherglase auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft und alsdann in eine Porcellanschale filtrirt. Die Sulfide von Kupfer und Blei werden mit heisser, verdünnter Schwefelnatriumlösung ausgewaschen und sammt dem Filter in einem kleinen Becherglase mit Salpetersäure behandelt. In der filtrirten Lösung wird das Blei als Sulfat bestimmt. (Man untersuche jedoch, ob der Rückstand nicht noch Bleisulfat enthält.)

In dem von Alkohol befreiten Filtrate vom Bleisulfat wird das Kupfer durch bleifreies Zink ausgefällt und nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und dem Trocknen im tarirten Porcellantiegel gewogen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 16, 696 (1892).

Ist nur wenig Kupfer in der Lösung vorhanden, was an der Farbe derselben zu erkennen ist, so genügt eine colorimetrische Bestimmung (S. 88).

Die Lösung der Sulfosalze des Zinns und Antimons wird in der Schale mit Salzsäure angesäuert, wobei die Säure nur allmählich zuzugeben ist, da bei schnellem Zusatz derselben die Abscheidung der Sulfide, wenn nur geringe Mengen anwesend sind, in schleimiger Form erfolgt, wodurch die nachherige Lösung erschwert wird. Nach erfolgter Zersetzung fügt man einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und erwärmt 15 bis 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Man trennt die Zinn-Antimonlösung vom Schwefel durch Filtration und fällt das Antimon (und Spuren von Kupfer) durch zwei- bis dreistündiges, mässiges Erwärmen mit Blumendraht. Die abfiltrirten Metalle werden mit Wasser und Alkohol gewaschen, vom Filter in einen tarirten Porcellantiegel gespritzt, getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des beigemengten Kupfers oxydirt man die Metalle mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Ammoniak aus und bestimmt das Kupfer auf colorimetrischem Wege.

In das Filtrat vom Antimon leitet man nach dem Verdünnen Schwefelwasserstoff zur Fällung des Zinnsulfürs (vergl. S. 168). Letzteres wird in bekannter Weise durch Glühen in Zinnoxyd übergeführt.

Zur Analyse derjenigen Weissmetalle, welche ca. 80 Proc. Blei enthalten, und deren Antimon- und Zinngehalt in den Grenzen von 6 bis 15 Proc. Antimon und 3 bis 12 Proc. Zinn, neben geringen Mengen von Kupfer, schwankt, empfiehlt Nissenson[1]) folgende Methode.

1 g der Legirung wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 2 bis 4 g Weinsäure und 12 ccm Wasser versetzt, worauf 4 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) hinzugegeben werden. Bei Legirungen mit 12 bis 15 Proc. Antimon genügen schon 2 g Weinsäure zum Lösen; bei solchen mit 6 Proc. Antimon muss der Zusatz an Weinsäure, des grösseren Zinngehaltes wegen, auf 4 g erhöht werden. Nachdem man durch gelindes Erwärmen eine klare Lösung erhalten hat, fügt man 4 ccm concentrirte Schwefelsäure zur Fällung des Bleies hinzu. Nissenson empfiehlt, die angegebenen Concentrationsverhältnisse genau einzuhalten und ferner darauf zu achten, dass bei der nun folgenden Operation die Salpetersäure vollständig entfernt wird, ohne die Weinsäure zu zerstören. Zu diesem Zwecke entfernt man die rothen Dämpfe des Stickstoffperoxyds von Zeit zu Zeit aus dem Kolben, indem man durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr in den Kolben bläst. Man erkennt auf diese Weise leicht das Ende der Reaction daran, dass anstatt der rothen Blasen weisse entstehen, und entfernt alsdann den Kolben sofort vom Feuer. Nachdem man etwas kaltes Wasser hinzugegeben hat, lässt man das Bleisulfat absitzen, filtrirt und bestimmt es in gewohnter Weise.

Zur Trennung des Kupfers von Antimon und Zinn macht man das

---

[1]) Chem.-Ztg. 23, 868 (1899).

Filtrat alkalisch, fügt 50 ccm einer kalt gesättigten Schwefelnatriumlösung hinzu, kocht auf und filtrirt das Kupfersulfid ab.

Das Filtrat und Waschwasser lässt man gleich in die Platinschale laufen und scheidet das Antimon aus der auf 80° erwärmten Lösung elektrolytisch ab (siehe S. 145). Nach erfolgter Abscheidung des Antimons giesst man die Flüssigkeit schnell in ein Becherglas ab, spült mit wenig Wasser nach und trocknet den Niederschlag.

Nissenson verwandelt die Schwefelnatriumlösung, zur Abscheidung des Zinns, in Schwefelammoniumlösung, indem er dieselbe mit 25 g reinem Ammoniumsulfat kocht[1]; aus der grünlichgelben Lösung scheidet man das Zinn in der Wärme unter denselben Strombedingungen wie Antimon aus, was eine bis zwei Stunden in Anspruch nimmt.

Zinnbestimmung in Weissblech

nach G. Lunge[2]).

Die gewöhnliche Methode, welche darin besteht, das Blech in Salzsäure zu lösen, das Zinn durch doppelte Fällung mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden und das Zinnsulfid (SnS_2) durch Glühen in Oxyd zu verwandeln, erfordert einen grossen Aufwand an Zeit. Lunge destillirt das Zinn im Chlorstrome ab und empfiehlt als Vorsichtsmaassregeln, wodurch das Ueberdestilliren von Eisenchlorid vermieden wird, das Chlor vollständig zu trocknen und die Destillation bei niedriger Temperatur zu bewirken. Man bringt 2 bis 3 g des in Streifen von 2 bis 3 cm Länge und 3 bis 5 mm Breite zerschnittenen Bleches in die Kugel einer vollkommen trockenen Kugelröhre, Fig. 11 (die Kugel hat etwa 30 mm im Durchmesser). Letztere steht mit einem Kipp'schen Apparate in Verbindung, in welchem, nach Cl. Winkler, das Chlor aus gepressten Chlorkalkstücken mittelst Salzsäure entwickelt wird. Das Gas wird durch Wasser gewaschen und durch Schwefelsäure vollkommen getrocknet. Nach der anderen Seite ist die Kugelröhre umgebogen und, wie in der Zeichnung angedeutet, ohne Anwendung von Kautschukschlauchverbindungen, mit zwei Peligot-Röhren und einem kleinen Erlenmeyer-Kolben verbunden. Sämmtliche Vorlagen enthalten Wasser.

Fig. 11.

Die Geschwindigkeit des Chlorstromes muss so regulirt werden, dass weder Zinnchlorid zurückdestilliren noch unabsorbirt durch die Vorlagen entweichen kann. Die bei der Bildung des Zinnchlorids entwickelte Wärme genügt anfangs, um die Destillation desselben zu

[1]) Methode des Verfassers vergl. Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 199. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 429.

bewirken; es krystallisirt zum Theil als Hydrat an den feuchten Wänden der ersten Vorlage, zum Theil löst es sich und ein Theil wird als Zinnsäure abgeschieden. Wenn der grösste Theil des Zinns überdestillirt ist und die Reaction aufzuhören scheint, erwärmt man die Kugel ganz gelinde mit der Flamme eines Bunsenbrenners, welche nur ca. 3 cm hoch ist und sich in einer Entfernung von 15 cm unter der Kugel befindet. Wird stärker erhitzt, so wird das Eisen plötzlich unter starker Entwickelung von Eisenchloriddämpfen angegriffen, und der Versuch ist verloren.

Das Einleiten des Chlors wird so lange fortgesetzt, bis die Oberfläche des Eisens gleichmässig braun, ohne weisse Flecken erscheint, was nach zwei bis drei Stunden erreicht ist. Nachdem alles Zinnchlorid durch vorsichtiges Fächeln mit einer Flamme in die Vorlage übergetrieben wurde, werden die Vorlagen entleert und mit Salzsäure und Wasser nachgespült; ebenso spült man das Knierohr der Kugelröhre aus. Man versetzt mit Ammoniak, bis eben eine Fällung entsteht, löst diese in möglichst wenig Salzsäure und fällt die Zinnsäure mit Ammoniumnitrat aus (S. 167).

Die Unannehmlichkeiten des Chlorverfahrens, sowie der Umstand, dass dabei nur eine geringe Menge Material verwendet werden kann, und somit die Durchschnittsprobenahme erschwert wird, endlich auch die Nothwendigkeit, mehrere Apparate aufzustellen, wenn mehrere Analysen gleichzeitig zu machen sind, haben Mastbaum[1]) veranlasst, das folgende Verfahren auszuarbeiten.

25 g des mässig zerkleinerten Weissbleches (bei sehr ungleichmässigem Material werden bis zu 100 g in Arbeit genommen) werden mit 50 ccm 10proc. Salzsäure in einem Becherglase fünf Minuten lang in der Siedehitze behandelt, die Lösung in einen $^1/_4$-Literkolben gegossen und dieselbe Operation ein- oder höchstens dreimal wiederholt, wobei das Aussehen der Schnitzel erkennen lässt, wann die Entzinnung vollständig ist. Das Eisen wird hierbei verhältnissmässig wenig angegriffen; eine Filtration der abgegossenen Flüssigkeit ist überflüssig. Man füllt zur Marke auf, bringt 50 ccm der Lösung in ein 100 ccm-Kölbchen, fügt Ammoniak hinzu, bis eben Zinnhydroxydul auszufallen beginnt, setzt 10 ccm stark gelbes Schwefelammonium hinzu, schüttelt um und füllt auf.

50 ccm des Filtrates, entsprechend 2,5 g Weissblech, werden nach dem Verdünnen mit Wasser mit Essigsäure angesäuert und das Ganze am besten bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Dann wird filtrirt, der Niederschlag mit Hülfe einer 10proc. Ammoniumacetatlösung auf das Filter gebracht und ohne längeres Auswaschen getrocknet. Man kann sogar, da ausser der Zinnverbindung keine fixen Substanzen zugegen sind, die 50 ccm des Filtrates direct im Porcellantiegel zur Trockne verdampfen und glühen. Das Ausfällen mit Essigsäure ist

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 329.

jedoch vorzuziehen. Das Schwefelzinn wird nach S. 168 durch vorsichtiges Glühen in Oxyd verwandelt.

Technische Bestimmung von Zinn und Antimon in Erzen und Schlacken.

Eine schnelle Bestimmung von Zinn und Antimon in Erz- oder Schlackenproben, welche gestattet, 20 bis 30 Proben im Tage zu untersuchen, wird von Warren[1]) in folgender Weise ausgeführt.

Man schmelzt die fein gepulverte Probe mit ungefähr dem zehnfachen Gewichte von Soda und Borax im Nickeltiegel einige Minuten bei voller Rothgluth über dem Gasgebläse. Die auf eine Eisenplatte ausgegossene Schmelze, sowie die im Tiegel zurückbleibenden Theile werden in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ein aliquoter Theil der Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Sulfide in einen Trichter gebracht, dessen Hals mit einem Wattepfropfen verschlossen ist. Man wäscht einmal aus und bringt den Niederschlag mit der Watte in starke Natronlauge, in welcher sich nach einige Minuten langem Kochen die Sulfide des Zinns und Antimons lösen. Die wieder durch Watte filtrirte Lösung wird in zwei Hälften getheilt. Den einen Theil kocht man mit einem grossen Ueberschuss an Oxalsäure, bis das ungelöst bleibende Schwefelantimon rein orangeroth erscheint. Dasselbe wird filtrirt und im Porcellantiegel in Antimontetroxyd verwandelt (S. 142). Die andere Hälfte der Lösung wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das Sulfidgemisch ebenfalls im Porcellantiegel in Oxydgemisch umgewandelt. Der Zinngehalt berechnet sich aus der Gewichtsdifferenz.

Analyse von Zinnerzen.

Das Aufschliessen von Zinnerzen auf nassem Wege muss je nach der Erzsorte auf verschiedene Weise bewirkt werden. Miller[2]) giebt an, dass das Stromzinn von Durango, Mexico, sich erst nach viermaligem Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Schwefel vollständig aufschliessen lässt.

Wells[3]) behandelt die fein gepulverten Erze von Cornwall und Durango mit verdünnter Salzsäure und metallischem Zink in Berührung mit einem Stückchen Platin unter Erhitzen und häufigem Schütteln, so dass das Erz beständig mit dem Zink und Platin in Berührung kommt. Sobald die Zersetzung beendet scheint, löst man das Zink und das abgeschiedene Zinn in Salzsäure, filtrirt von der Gangart bezw. dem unzersetzten Erze ab und behandelt den Rückstand in derselben Weise, bis alles Zinn in Lösung ist.

Moore fand indessen, dass nach Lösung des Zinnschwamms un-

[1]) Chem.-Ztg. 14 (1890), Rep. 289. — [2]) Journ. of Analyt. and Applied Chemistry 6, 441 (1892). — [3]) Chem. News 64, 294 (1891).

zersetzte Theilchen des Erzes zurückblieben, obwohl bei wiederholter Behandlung mit Zink die Zersetzung beendet schien.

Nach Hampe lässt sich Zinnstein durch mässiges Glühen im Wasserstoffstrome reduciren. Die Methode gestattet, mehrere Proben in Porcellanschiffchen gleichzeitig in einem Glasrohre zu behandeln.

Hallet[1]) schmelzt den fein pulverisirten Zinnstein mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von Fluorwasserstoff-Fluorkalium, behandelt die Schmelze direct im Tiegel mit Schwefelsäure zum Verjagen des Fluorwasserstoffs (im übrigen eine langwierige Operation), verdünnt, filtrirt und schlägt die Zinnsäure durch Kochen nieder. Dieselbe ist noch eisenhaltig.

Moore[2]) verfährt zur schnellen Bestimmung von Zinn in Zinnstein in folgender Weise.

Die bei der später vorzunehmenden Titrirung schädlichen Bestandtheile (flüchtige Sulfide, Kupfer- und Eisensulfide, Eisen- und Wismuthoxyd, Arsensäure) werden zunächst durch Erhitzen des Minerals mit Königswasser entfernt. Durch Versuche wurde festgestellt, dass hierbei kein Zinn in Lösung geht. Die Reduction geschieht mittelst Zinkpulvers in der Muffel. Man bringt in einen Porcellantiegel von 10 bis 15 ccm Inhalt eine Schicht Zinkpulver, auf diese eine Mischung von 0,5 g des Minerals mit 5 bis 6 g Zinkpulver und bedeckt das Ganze mit Zinkpulver. Zur Erzeugung einer reducirenden Atmosphäre legt man obenauf ein Stückchen ausgeglühte Holzkohle, welche auch das Anbacken des Deckels an den Tiegel verhindert. Der Tiegel wird in eine rothglühende Muffel gestellt und darin belassen, bis die brennenden Zinkdämpfe fast verschwunden sind. Der Inhalt des Tiegels wird in einer Kohlensäureatmosphäre in Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt. In dieser Lösung kann das Zinn titrimetrisch bestimmt werden.

Wendet man die Permanganatmethode, S. 171, an, so muss das Zinkpulver eisenfrei sein.

Hart[3]) benutzt als Schnellmethode für die Analyse von Zinnerzen die Reduction mittelst Cyankalium. 1 bis 1,5 g der fein gepulverten Substanz werden in ungefähr die vierfache Menge bei Rothgluth schmelzenden Cyankaliums eingetragen, wonach diese Temperatur noch 15 bis 20 Minuten unterhalten wird. Hierdurch werden die Oxyde von Zinn und Eisen zu Metall reducirt, welches sich in schwammförmigem Zustande am Boden des Porcellantiegels ansammelt. Man giesst die Schmelze auf eine kalte Eisenplatte und bringt sie nach dem Erkalten sammt dem Tiegel in eine Schale mit Wasser. Nachdem das gebildete Kaliumcyanat, sowie das überschüssige Cyanid gelöst sind, decantirt man, wäscht mit Wasser aus und löst die Metalle in Salzsäure. Das Zinn wird mit Zink ausgefällt, gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und durch Titration bestimmt.

---

[1]) Crookes, Select Methods, S. 385. — [2]) Chem. News 67, 267 (1893). — [3]) Crookes, Select Methods, S. 386.

Zur Analyse von Zinnschlacken verfährt Baley[1]) folgendermaassen. Dieselben bestehen hauptsächlich aus einem Doppelsilicat von Thonerde und Eisen mit wechselndem Gehalte an Zinnoxydulsilicat, in seltenen Fällen an Zinnoxyd, und enthalten ausserdem Körnchen von Metall, sowie geringe Mengen von Kalk, Wolfram u. s. w. Die Analyse erstreckt sich in der Regel auf die Bestimmung von Eisen, Zinn und Kieselsäure. In anbetracht der Flüchtigkeit des Chlorzinns kann die Kieselsäure nicht in der sonst üblichen Weise (Schmelzen mit Alkalicarbonat und Verdampfen mit Salzsäure) abgeschieden werden. Man digerirt 2 g der fein gepulverten Probe mit 10 ccm rother, rauchender Salpetersäure in einer Porcellanschale, verdampft zur Trockne und erhitzt im Sandbade, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten. Hierdurch wird die Kieselsäure in gut filtrirbarer Form abgeschieden. Man fügt 20 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und kocht kurze Zeit, wobei kein Verlust an Zinn zu befürchten ist (vergl. übrigens S. 163). Sobald alles Lösliche in Lösung gegangen ist, wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und, nach dem Einstellen von zwei Zinkstäbchen von 2 bis 3 cm Länge, das Ganze etwa eine Stunde in der Wärme stehen gelassen. Hierbei wird das Eisenoxyd zu Oxydul und das Zinnoxyd zu metallischem Zinn reducirt. Man entfernt das Zinn von den Zinkstäben, filtrirt, wäscht und titrirt im Filtrat das Eisen mittelst Kaliumdichromat.

Zinn und Kieselsäure werden in die Schale zurückgespritzt, 10 ccm concentrirte Salzsäure zugegeben und, zur Oxydirung des Wolframs, einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt. Man erwärmt, bis die Kieselsäure weiss erscheint, verdünnt und filtrirt.

Die Kieselsäure wird zunächst mit heissem Wasser, darauf mit verdünntem Ammoniak und schliesslich wieder mit Wasser ausgewaschen, wonach sie getrocknet und geglüht wird.

Aus dem beim ersten Waschen der Kieselsäure mit Wasser erhaltenen Filtrate wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Schwefelzinn durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Den Gehalt an Wolfram erfährt man annähernd, wenn man das ammoniakalische Filtrat von der Kieselsäure in einer kleinen Platinschale verdampft und glüht.

Soll neben Eisen auch die Thonerde bestimmt werden, so wird das Filtrat vom Zinnschwamm annähernd mit Natriumcarbonat neutralisirt und auf Zusatz von 10 g Natriumthiosulfat gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Der aus Thonerde und Schwefel bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und geglüht.

Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, die schweflige Säure weggekocht und das Eisen mit Dichromat titrirt.

---

[1]) Chem. News 73, 88 (1896).

Es giebt gewisse Sorten von Zinnschlacken, z. B. indische, welche auf die vorstehend beschriebene Weise nicht zersetzt werden können. Diese lassen sich durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, am besten im zugeschmolzenen Glasrohre, aufschliessen.

Analyse von Phosphorzinn.

Handelt es sich bei der Analyse des Phosphorzinns um die Bestimmung des Zinns, so wendet man zur Lösung der Probe, nach Lobry de Bruyn[1]), am besten flüssiges Brom unter einer Wasserschicht an, da beim Oxydiren phosphorreicher Producte mit concentrirtem Königswasser leicht Explosionen infolge spontaner Entzündung des Phosphorwasserstoffs eintreten können.

Man bringt ca. 1 g Phosphorzinn, welches in zwei bis vier Stückchen zertheilt ist, in einen Kolben von 60 bis 80 ccm Inhalt, giebt 40 bis 50 ccm Wasser hinzu, setzt einen Trichter auf und stellt den Kolben in kaltes Wasser. Dann fügt man ca. 1 ccm Brom hinzu und, sobald die unter Lichterscheinung verlaufende Reaction beendigt ist, portionenweise fernere 3 bis 4 ccm. Man sorgt für Kühlung des Kolbens, da sich beim Erwärmen der Flüssigkeit leicht gelatinöse Zinnsäure ausscheidet. Auch ist es gut, den Kolben nicht zu schütteln, da sonst das Brom sich löst und weniger lebhaft einwirkt. Wenn kleine Theilchen der Substanz ungelöst bleiben sollten, so erwärmt man nach erneutem Bromzusatz gelinde auf dem Wasserbade und überlässt den Kolben einige Zeit sich selbst. Man erhält schliesslich eine klare, rothbraune Lösung, welche man in eine Porcellanschale umfüllt. Den Kolben spült man zur Lösung von etwaigen Flocken von Zinnsäure mit concentrirter Salzsäure nach, verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, und erhitzt die mit einem Uhrglase bedeckte Schale gelinde auf dem Wasserbade zur Verjagung des flüssigen Broms. Danach wird die offene Schale auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, um das gelöste Brom auszutreiben, wobei aber die Flüssigkeit nicht concentrirt werden darf, weil sonst Verlust durch Verflüchtigung von Zinn eintreten kann. Anstatt aus dieser Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden, wobei leicht Phosphorsäure in den Niederschlag übergehen kann (vergl. S. 164), ist es besser und einfacher, das Metall elektrolytisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke neutralisirt man die Lösung in der Platinschale so weit mit Ammoniak, bis die sich ausscheidende Zinnsäure sich nur langsam wieder löst, versetzt mit der nöthigen Menge Ammoniumoxalat und verfährt überhaupt wie nach S. 169. Ist während der Operation genügend Ammoniumoxalat zugegen, so werden die Platingefässe durch freies Brom nicht angegriffen.

Das Zinn des Handels enthält oft Zinnoxydul, besonders wenn es vor dem Vergiessen längere Zeit bei einer den Schmelzpunkt weit

[1]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 12, 262 (1894).

übersteigenden Temperatur erhalten wurde. Zur Bestimmung des Oxyduls löst Balling[1]) das Metall in möglichst neutraler Eisenchloridlösung (etwas freie Salzsäure schadet nicht) auf, wobei unter Bildung von Eisenchlorür das Zinn als Chlorür in Lösung geht, während die Verunreinigungen des Metalls sich in Bezug auf Löslichkeit verschieden verhalten. Arsen, Wismuth, Kupfer und Eisen werden gelöst, Antimon nur, wenn es in sehr geringer Menge vorkommt, Molybdän und Wolfram bleiben in Form von Säuren mit dem Zinnoxydul ungelöst. Ist Zinnoxydul als alleiniger unlöslicher Bestandtheil zugegen, so scheidet es sich als dunkelgraues bis schwarzes, feines Pulver aus, während es heller gefärbt erscheint, wenn es von den in Gestalt weisslicher Flocken sich absetzenden Säuren begleitet ist.

Man trägt 10 bis 20 g des fein gefeilten Zinns in ein Becherglas, in welchem sich $^3/_4$ bis 1 Liter auf 30° erwärmte Eisenchloridlösung (30 g Fe im Liter) befindet, unter Umrühren ein, und lässt das Ganze, ohne zu erwärmen, am besten über Nacht stehen. Ueber 30° darf die Temperatur überhaupt nicht steigen, weil sich sonst basisches Zinnchlorid ausscheidet. Ist die Lösung ganz entfärbt oder hellgrün geworden und noch ungelöstes Zinn vorhanden, so setzt man eine neue Menge Eisenchlorid hinzu und rührt um, bis alles Metall gelöst ist. Sollte die Flüssigkeit nach erfolgter Lösung des Zinns zu dunkel sein, so kann man einige Tropfen Salzsäure und so viel Wasser hinzufügen, bis die Färbung hinreichend schwach geworden ist, um die darin suspendirten feinen Theilchen der Metalloxyde erkennen zu können. Nach längerem Absetzen filtrirt man und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit heissem Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, aus.

Ist Wolfram und Molybdän nicht vorhanden, so verascht man das getrocknete Filter sammt Inhalt im Porcellantiegel und glüht stark. Balling empfiehlt noch, den stark geglühten Rückstand in einem kleinen Becherglase mit Chlorwasserstoffsäure zu digeriren, bis das Unlösliche möglichst weiss geworden ist — wobei nur höchst geringe Spuren gelöst würden — dann zu verdünnen, zu filtriren und wieder zu glühen. 100 Gew.-Thle. des Rückstandes entsprechen 89,4 Gew.-Thln. Zinnoxydul.

Phosphorzinn wird ebenfalls von Eisenchlorid zersetzt, und Balling hat auch in diesem Product Zinnoxydul bestimmen können. Phosphor konnte nur spurenweise im Rückstande nachgewiesen werden.

Sind grössere Mengen Antimon zugegen, so muss der Rückstand von der Digestion mit Eisenchlorid nach dem Auswaschen auf analytischem Wege weiter untersucht werden. Bei einem Bleigehalte ist der Rückstand auch auf Blei zu untersuchen. Ueber die Bestimmung von Molybdän und Wolfram siehe die betreffenden Artikel.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 26, 169 (1878).

S e l e n.

Qualitativer Nachweis.

Selenverbindungen entwickeln, in der reducirenden Löthrohrflamme erhitzt, einen charakteristischen Geruch nach faulem Rettig.

Saure Lösungen von seleniger Säure werden durch schweflige Säure oder Alkalihydrosulfite, unter Abscheidung von hellrothem Selenpulver, reducirt. Enthielt die Lösung Salpetersäure, so ist letztere vorher durch Abdampfen zu entfernen.

Ein blanker Kupferstreifen überzieht sich in einer heissen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von seleniger Säure mit einem schwarzen Ueberzug, und die Lösung färbt sich nach einiger Zeit von ausgeschiedenem Selen hellroth [1]).

Der Umstand, dass selenige Säure auch durch Zinnchlorür reducirt wird, $H_2SeO_3 + 4\,HCl + 2\,SnCl_2 = 2\,SnCl_4 + Se + 3\,H_2O$, ist beim Arsennachweis durch dieses Reagens zu beachten, vergl. Arsen S. 122.

Befindet sich das Selen in Form von Selensäure in Lösung, so muss letztere, zur Erzeugung vorstehender Reactionen, zunächst durch Einkochen mit Salzsäure zu seleniger Säure reducirt werden, wobei sich Chlor entwickelt.

Selensäure giebt, wie Schwefelsäure, mit Chlorbaryum einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Baryumselenat. Letzteres entwickelt, mit concentrirter Salzsäure gekocht, Chlor, und aus der entstandenen Lösung schlägt schweflige Säure Selen nieder (Unterschied von Baryumsulfat).

Aus Selencyankalium, durch Schmelzen von Selen oder Selenverbindungen mit Cyankalium in Wasserstoff erhalten, scheidet Salzsäure bei längerem Stehen das Selen ab.

Qualitative Trennung des Selens von den Metallen der Kupfer- und Zinngruppe.

Bei Behandlung des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlages mit Schwefelalkalien geht das Schwefelselen mit den Sulfiden

[1]) Reinsch, vergl. Arsen, S. 122.

der Zinngruppe in Lösung. Durch Ansäuern der Lösung fallen die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn und Selen aus. Werden dieselben mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen, so gehen beim Behandeln der Schmelze mit kaltem Wasser Arsensäure und Selensäure in Lösung. Nach der Reduction mit Salzsäure fällt man das Selen mit schwefliger Säure.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Selens.

Aus der mit Salzsäure versetzten Auflösung der selenigen Säure fällt man das Selen durch Erhitzen mit schwefliger Säure oder auch mit Natrium- oder Ammoniumsulfit, wobei für einen Ueberschuss an Salzsäure zu sorgen ist, da diese zur vollständigen Fällung erforderlich ist. Um den Niederschlag besser filtrirbar zu machen, kocht man einige Zeit, wodurch er dichter wird, während seine Farbe in Schwarz übergeht. Man filtrirt das Selen auf einem bei 100^0 getrockneten Filter, trocknet bei derselben Temperatur und wägt.

Enthielt die Lösung der selenigen Säure Salpetersäure, so muss letztere vor der Fällung durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salzsäure entfernt werden. Dieses kann aber ohne Verlust an seleniger Säure nur dann geschehen, wenn man der Lösung Chlorkalium oder Chlornatrium zusetzt. Derselbe Zusatz ist nöthig, wenn man das Filtrat vom gefällten Selen stark eindampft und die rückständige Lösung mit Salzsäure erhitzt, um sicher zu sein, dass alles Selen, auch das als Selensäure vorhandene, gefällt wurde.

Peirce [1]) reducirt die selenige Säure mit Jodkalium und Salzsäure. Die Reduction verläuft schneller als die mit schwefliger Säure und ist vollständig, so dass eine zweite Reduction in dem Filtrate nach dessen Concentrirung nicht nöthig ist. Hauptbedingung bei diesem Verfahren ist aber eine geeignete Verdünnung der Lösung. Reducirt man Lösungen, welche in 100 ccm mehr als 0,1 g Selen enthalten, so schliesst das gefällte Selen Jodkalium ein, und die Resultate fallen zu hoch aus. Verdünnt man dagegen die Lösung bis auf wenigstens 400 ccm, so lassen sich auch Mengen bis zu 0,4 g Selen mit genügender Genauigkeit bestimmen. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, fügt so viel Jodkalium hinzu, dass ein Ueberschuss von etwa 3 g vorhanden ist, und kocht 10 bis 20 Minuten lang, wodurch das Selen in die schwarze Modification übergeht und das freie Jod entfernt wird. Man wäscht den Niederschlag und trocknet ihn bei 100^0 bis zur Gewichtsconstanz.

Ist das Selen als Selensäure vorhanden, so tritt freies Jod erst auf, wenn die Lösung warm wird, im übrigen findet die Reduction unter denselben Bedingungen statt.

---

[1]) Amer. Journ. of Science [4] 1, 416 (1896).

Schwefelwasserstoff fällt selenige Säure aus ihren Lösungen vollständig als SeS_2, aus dessen, nach dem Trocknen bei 100° bestimmtem Gewicht das Selen berechnet werden kann (Crookes).

Selen kann auch dadurch bestimmt werden, dass man die selenige Säure oder Selensäure enthaltende Substanz in einer Wasserstoffatmosphäre mit Cyankalium schmelzt, die Schmelze im Wasserstoffstrome erkalten lässt, in Wasser löst, darauf die filtrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt und einige Zeit erhitzt, wodurch nach 12 bis 24 Stunden, bei grosser Verdünnung erst nach mehreren Tagen, die vollständige Fällung des Selens bewirkt wird. Hat das Selen beim Erhitzen sich zusammengeballt, so kann es Salze enthalten und muss alsdann in Salpetersäure gelöst und wie gewöhnlich wieder gefällt werden. Enthält die Substanz freie selenige Säure, so muss diese vorher mit einem Alkalicarbonat gesättigt werden, um zu verhüten, dass geringe Mengen verflüchtigt werden, ehe das Cyankalium zur Wirkung gelangt.

Die durch Behandlung der Schmelze mit Wasser erhaltene Lösung enthält Selencyankalium neben geringen Mengen von Selenid; es ist daher nöthig, die Lösung vor Zusatz der Salzsäure einige Zeit zu kochen, um das Selenid in Selencyankalium zu verwandeln. Ohne diese Vorsicht könnte ein Theil des Selens als Selenwasserstoff entwickelt werden.

Wenn die Säuren des Selens mit Alkalicarbonat in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen werden, so werden sie zu Alkaliseleniden reducirt; aus einer Lösung dieser letzteren fällt ein langsamer Luftstrom das Selen vollständig. Dieses Verhalten kann zur Bestimmung von Selen benutzt werden; das Verfahren ist aber weniger genau als das vorhergehende.

Selensäure als Baryumsalz zu fällen, ist nach Rose nicht genau, weil Baryumselenat einerseits viel löslicher ist als Baryumsulfat, und andererseits in viel höherem Grade als dieses die Eigenschaft besitzt, bedeutende Mengen der in der Lösung enthaltenen Salze mit niederzureissen. Besser ist es, die Selensäure mit Salzsäure zu seleniger Säure zu reduciren und dann das Selen durch schweflige Säure zu fällen.

Maassanalytische Bestimmung des Selens.

Liegt das Selen in der Form von Selensäure vor, so ist die allgemeine jodometrische Methode anwendbar: Destilliren mit Salzsäure und Titriren des durch das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods.

Selenige Säure titriren Gooch und Clemons[1]) nach folgendem Verfahren, wobei der Gehalt der Lösung aber nicht mehr als 0,25 g

[1]) Amer. Journ. of Science [3] 50, 51 (1895).

selenige Säure betragen darf. Die Lösung, welche nicht mehr als 5 Proc. von ihrem Volumen concentrirte Schwefelsäure enthalten soll, wird mit $^1/_{10}$-Chamäleonlösung (3,16 g im Liter) bis zur rothen Färbung versetzt und der dabei ausgeschiedene braune Niederschlag durch titrirte Oxalsäure gelöst. In der auf 50 bis 60° erwärmten Lösung wird der Ueberschuss an Oxalsäure durch Permanganat zurücktitrirt. Es ist nöthig, bei Einstellung der beiden Normallösungen dieselben Bedingungen bezüglich der Temperatur und des Säuregehaltes einzuhalten.

Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure nach Gooch und Peirce[1]). Eine directe jodometrische Bestimmung durch Destillation der selenigen Säure mit angesäuertem überschüssigem Jodkalium und Titriren des in vorgelegtem Jodkalium aufgefangenen Jods ist nach den Genannten deshalb umständlich, weil ein kleiner Theil des Jods im Rückstande bleibt, somit eine Jodbestimmung im Destillat und im Rückstande nothwendig wäre. Anstatt aber die Menge des frei gewordenen Jods zu ermitteln und aus dieser die Menge der selenigen Säure zu berechnen, kann man auch so verfahren, dass man die selenige Säure auf eine bekannte Menge von Jodkalium einwirken lässt und den Rest des nicht zersetzten Salzes zu bestimmen sucht. Letzteres kann geschehen, indem man diesen Rest von Jodkalium auf überschüssige Arsensäure einwirken lässt und aus der Menge der gebildeten arsenigen Säure das Jodkalium berechnet.

Anstatt nun die beiden Reactionen getrennt vor sich gehen zu lassen, kann man dieselben in ein und derselben Flüssigkeit ausführen, und den Process dann so auffassen, dass die leichter zu reducirende selenige Säure die ihr entsprechende Menge Jodkalium zersetzt, während der Rest des letzteren von der schwerer zu reducirenden Arsensäure zersetzt wird.

Kennt man also die Menge des angewandten Jodkaliums und bestimmt nach erfolgter vollständiger Zersetzung desselben die Menge der vorhandenen arsenigen Säure, so lässt sich aus dieser die Menge Jodkalium berechnen, welche von der Arsensäure zersetzt wurde, während die Differenz zwischen der Gesammtmenge und der so gefundenen Menge Jodkalium von der selenigen Säure zersetzt wurde. Die Reductionen gehen nach dem in den beiden Zersetzungsgleichungen (in vereinfachter Form) dargestellten Schema vor sich:

$$4\,HJ + SeO_2 = Se + 2\,H_2O + 4\,J$$
$$2\,HJ + H_3AsO_4 = H_3AsO_3 + H_2O + 2\,J.$$

Zur Ausführung versetzt man die Lösung der selenigen Säure in einem Erlenmeyer-Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit einem so grossen gemessenen Volumen einer Jodkaliumlösung, deren Reductionsvermögen gegen Arsensäure festgestellt wurde, dass jedenfalls nach vollständiger

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 249 (1896).

Reduction der selenigen Säure ein Ueberschuss an Jodkalium vorhanden ist. Dann fügt man eine Lösung, die ca. 2 g saures Kaliumarsenat enthält, und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, und kocht die etwa 100 ccm betragende Lösung zur Verjagung des freien Jods bis auf etwa 35 ccm ein. Die zurückbleibende Lösung wird nach dem Abkühlen mit Kalilauge fast, darauf mit concentrirter Kaliumhydrocarbonatlösung ganz neutralisirt und noch mit 20 ccm der letzteren versetzt. Darauf wird die gebildete arsenige Säure mit Jodlösung titrirt. Die verbrauchte Menge Jod entspricht also, wie oben aus einander gesetzt wurde, derjenigen Menge Jod, welche durch die Arsensäure aus dem Jodkalium frei gemacht wurde, und die Differenz zwischen dieser und dem ursprünglich in Form von Jodkalium zugeführten Jod, ergiebt die Jodmenge, die von der selenigen Säure frei gemacht wurde.

Selensäure kann auf diese Weise nicht direct behandelt werden, weil dieselbe schwerer zu reduciren ist, als die selenige Säure, und somit die Arsensäure schon vom Jodkalium reducirt wird, ehe die Reduction der Selensäure vollständig ist. Die Selensäure muss daher zuerst in selenige Säure übergeführt werden. Hierzu ist Chlorwasserstoffsäure nicht geeignet, weil beim nachherigen langen Kochen Arsenchlorür verflüchtigt würde. Da nun Arsentribromid unter den angegebenen Bedingungen nicht flüchtig ist, so bewirkt man die Reduction der Selensäure zweckmässig mit Kaliumbromid und Schwefelsäure. Man versetzt die Lösung der Selensäure mit 1 g Kaliumbromid und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und kocht die 60 bis 100 ccm betragende Lösung, bis sie, nachdem sie farblos geworden war, sich wieder zu färben beginnt. Letzterer Punkt tritt ein, wenn das Volumen sich auf etwa 35 ccm verringert hat. Mit der abgekühlten Flüssigkeit verfährt man alsdann, wie oben beschrieben wurde.

Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure nach Norris und Fay [1]). Die Genannten haben gefunden, dass, wenn Natriumthiosulfat auf eine Lösung von seleniger Säure, in Gegenwart von Salzsäure einwirkt, genau vier Molecüle Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$, 5 H_2O) durch ein Molecül Selendioxyd (SeO_2) zersetzt werden, ohne indess zunächst den vollständigen Verlauf dieser Reaction festgestellt zu haben. Man verdünnt die Lösung der selenigen Säure mit Eiswasser, fügt 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,12) hinzu, dann einen Ueberschuss von Zehntel-Normalthiosulfatlösung und überlässt die Lösung 24 Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit ist die Reaction beendet, und man misst das unzersetzte Thiosulfat mit Jodlösung zurück.

Die Menge Salzsäure muss genügen, um sämmtliche Thioschwefelsäure in Freiheit zu setzen; ein Ueberschuss schadet bei der Titration nichts, wenn die Lösung kalt ist. Norris und Fay haben die Methode an Mengen von 0,08 bis 0,2 g SeO_2 geprüft und so übereinstimmende

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 703 (1896).

Resultate erhalten, dass sie die Methode als eine der schärfsten jodometrischen Methoden hinstellen und zur Titerstellung von Thiosulfatlösung empfehlen können, da eine Lösung von seleniger Säure sich gut rein darstellen und unzersetzt aufbewahren lässt.

Da in saurer Lösung titrirt wird, so erfordert die Bereitung der Normaljodlösung jodatfreies Jodkalium. Das Thiosulfat muss ebenfalls rein sein, es soll mit der reinen Jodlösung dieselben Werthe in saurer wie in neutraler Lösung geben und ist dasselbe eventuell durch Umkrystallisiren von Sulfit zu befreien.

Selensäure reagirt nicht mit der Thiosulfatlösung und muss daher, wenn sie nach dieser Methode bestimmt werden soll, vorher mit Salzsäure reducirt werden. Um hierbei keinen Verlust an Selen zu erleiden, kochen die Genannten die mit 25 ccm concentrirter Salzsäure versetzte und auf 100 ccm verdünnte Lösung der Selensäure eine Stunde lang, wobei das Volumen nicht unter 75 ccm sinken darf. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Eiswasser verfährt man, wie oben angegeben.

Um selenige Säure neben Selensäure zu bestimmen, titrirt man in einer Menge des Gemisches erstere direct und in einer anderen die gesammte selenige Säure nach Reduction der Selensäure, wonach sich die Selensäure berechnen lässt.

Trennung des Selens.

Soll Selensäure in einer unlöslichen Verbindung, besonders in Baryumselenat, bestimmt werden, so zersetzt man letzteres durch ein Alkalicarbonat; die Umwandlung in ein Alkaliselenat vollzieht sich schon in der Kälte, und die Selensäure ist alsdann leicht durch Salzsäure zu seleniger Säure zu reduciren.

Die Ausfällung des Selens durch schweflige Säure in Gegenwart von Salzsäure kann als Trennungsmethode von allen den Metallen benutzt werden, welche durch schweflige Säure nicht reducirt werden; die Ausfällung durch Schwefelwasserstoff, von allen Metallen, welche in saurer Lösung keine Schwefelmetalle bilden. Der, freien Schwefel enthaltende Schwefelwasserstoffniederschlag wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt, bis aller Schwefel gelöst ist, und mit schwefliger Säure reducirt, oder man löst ihn durch längeres Erhitzen mit concentrirter Cyankaliumlösung und fällt das Selen, nach der Verdünnung, mit Salzsäure (s. oben S. 189).

Die Löslichkeit des Selensulfids in Schwefelammonium kann nicht zur quantitativen Trennung des Selens von den in diesem Reagens unlöslichen Metallsulfiden benutzt werden, da letztere in der Regel Selenid zurückhalten.

Eine Anzahl Selenverbindungen lassen sich durch Schmelzen mit einer Mischung von 2 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. -nitrat zer-

legen, wobei das Selen als Selenat in die wässerige Lösung der Schmelze geht und wie gewöhnlich reducirt werden kann.

Häufig führt Erhitzen der Verbindung im Chlorstrome zum Ziele. Auf diese Weise lässt sich das Selen zugleich mit anderen flüchtigen Chlormetallen von nicht flüchtigen trennen und im Destillat, nach Verjagen des Chlors, durch Reduction als Selen bestimmen.

Um das Selen im käuflichen Schwefel zu bestimmen, kann man die fein gepulverte Probe mit einem grossen Ueberschuss Cyankaliumlösung längere Zeit in der Weise erhitzen, dass der Schwefel sich nicht zusammenballt, dann kochen und aus der filtrirten, neben Rhodankalium, Selencyankalium enthaltenden Lösung das Selen durch Salzsäure fällen (S. 189); oder man schmelzt den Schwefel mit der zehnfachen Menge Cyankalium in einer Wasserstoffatmosphäre (am bequemsten in einem langhalsigen Kolben) und verfährt, wie S. 189 angegeben wurde.

Man kann auch den Schwefel mit der sechsfachen Menge eines Gemisches gleicher Theile Soda und Salpeter mengen und die Mischung in kleinen Mengen in einen schwach glühenden Tiegel eintragen, wodurch das Selen in Alkaliselenat verwandelt wird, welches in der angegebenen Weise zu reduciren ist.

Zum Nachweis von Selen in Meteoreisen, in welchem es sehr verbreitet zu sein scheint, mischt Warren[1]) das grob gefeilte Eisenpulver mit einer genügenden Menge Schwefelblumen, bringt die Mischung in ein Verbrennungsrohr und erhitzt in einem Strome von Sauerstoff. Die Verbrennungsgase werden durch mehrere, mit Wasser gefüllte Vorlagen geleitet, in welchen das durch die schweflige Säure reducirte Selen sich absetzt.

[1]) Chem. News 71, 249 (1895).

Tellur.

Qualitativer Nachweis.

Gepulvertes Tellur löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe auf; beim Verdünnen der Lösung fällt es aus (Unterschied von Selen, welches mit dunkelgrüner Farbe löslich ist). Beim Erhitzen entfärbt sich die concentrirte Lösung und der grösste Theil der Tellur-Schwefelsäure scheidet sich aus.

Schweflige Säure oder ein Sulfit fällt aus Lösungen der tellurigen Säure das Tellur als schwarzen Niederschlag, aber nur in Gegenwart von Salzsäure, während Schwefelsäure die Fällung verhindert (Unterschied von Selen).

Aus einer Lösung der tellurigen Säure in überschüssiger Kali- oder Natronlauge wird das Tellur durch Erhitzen mit Traubenzucker gefällt. Durch Schmelzen einer Tellurverbindung mit Cyankalium entsteht Tellurcyankalium (nach Oppenheim Tellurkalium), aus dessen wässeriger, weinrother Lösung ein Luftstrom sämmtliches Tellur fällt (Unterschied von Selen). Zum Nachweise von Tellur in Erzen, in welchen es als Goldtellurid vorkommt, benutzt Küstel Natriumamalgam. Das gepulverte Erz wird in einer Schale mit etwas Wasser und Quecksilber zusammengebracht und dann ein Stückchen Natriumamalgam hinzugefügt. Ist Tellur vorhanden, so färbt sich das Wasser violett (Tellurnatrium). Falls Schwefeleisen vorhanden ist, kann die violette Färbung von dem entstandenen Niederschlage verdeckt werden. In solchen Fällen giesst man das Wasser ab, fügt eine frische Menge desselben hinzu und wiederholt die Probe mit Natriumamalgam.

Qualitative Trennung des Tellurs von den Metallen der Kupfer- und Zinngruppe.

Die Trennung ist dieselbe wie die des Selens, und man erhält bei der unter Selen angeführten Schmelzung mit Soda und Natriumnitrat Tellursäure neben Selensäure. Nach der Reduction der Lösung mittelst Salzsäure verjagt man letztere, löst die tellurige und selenige Säure in concentrirter Schwefelsäure, versetzt mit dem vierfachen Volumen einer mässig starken Lösung von schwefliger Säure und erhitzt, wodurch nur das Selen gefällt wird; man filtrirt dasselbe ab und erhitzt

das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure und schwefliger Säure zur Fällung des Tellurs.

Eine andere Trennung beider Elemente beruht auf dem verschiedenen Verhalten ihrer Verbindungen gegen schmelzendes Cyankalium. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch die Lösung der Schmelze wird Tellur gefällt; im Filtrat wird Selen durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure ausgeschieden.

Zur Erkennung des Tellurs in Erzen erhitzt man nach Wöhler das fein gepulverte Mineral mit dem dreifachen Gewichte an verkohltem Weinstein in einem geschlossenen Tiegel eine Stunde lang bei mässiger Rothgluth. Die zerriebene Masse wird auf einem Filter mit kaltem, von Luft befreitem Wasser ausgewaschen. War Tellur zugegen, so ist das Filtrat von Tellurkalium roth gefärbt und scheidet beim Stehen an der Luft, oder schneller beim Durchleiten eines Luftstromes, graues Tellurpulver aus.

Zur quantitativen Bestimmung ist dieses Verfahren nach Muthmann und Schröder (S. 203) nicht geeignet, da eine Lösung von Tellurkalium so leicht an der Luft zersetzt wird, dass man sie nicht von einem Gefässe ins andere giessen kann, ohne dass Abscheidung von Tellur stattfindet.

Quantitative Bestimmung des Tellurs.

Aus einer (eventuell durch Reduction der Tellursäure mittelst Salzsäure erhaltenen) Lösung der tellurigen Säure wird das Tellur durch Erhitzen mit überschüssiger schwefliger Säure, in Gegenwart von Salzsäure gefällt. Verdünnte Lösungen müssen zur vollständigen Abscheidung mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Das zuerst mit schwefligsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser rasch ausgewaschene Tellur wird auf gewogenem Filter bei 100^0 getrocknet. Das fein vertheilte Tellur hat grosse Neigung, beim längeren Trocknen an der Luft sich zu oxydiren.

Bei Gegenwart von Salpetersäure verfährt man, wie bei Selen angegeben wurde.

Die von Stolba[1]) angegebene Bestimmung des Tellurs durch Reduction mittelst Glucose in alkalischer Lösung ist von Donath[2]) geprüft und als gute Methode befunden worden. Die Abscheidung erfolgt in kürzerer Zeit vollständig, während bei der Reduction durch schweflige Säure, selbst bei grossem Ueberschusse derselben und nach mehrstündigem Erwärmen, sich aus dem Filtrate nach dem Concentriren noch geringe Mengen Tellur abscheiden lassen. Die Lösung der tellurigen Säure in Natronlauge wird mit reiner Glucoselösung etwa 20 Minuten lang gekocht, wonach das vollständig abgeschiedene Tellur

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 437 (1872). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 214.

auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gewaschen, bei derselben Temperatur getrocknet und schliesslich gewogen wird.

Der Niederschlag kann auch auf nicht tarirtem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen durch Betröpfeln mit einem erwärmten Gemische von 2 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Wasser, welchem man auf je 10 ccm einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt hat, gelöst werden, worauf man die Lösung im Porcellanschälchen verdampft, den Rückstand schwach glüht und als Tellurdioxyd wägt.

Zur Reduction kann der gewöhnliche Traubenzucker des Handels nicht benutzt werden, da derselbe häufig Calciumsulfat enthält, welches sich mit in der Lösung vorhandenem Alkalicarbonat zu Calciumcarbonat umsetzen und das Tellur verunreinigen würde. Ist chemisch reiner Traubenzucker, wie er jetzt im Handel vorkommt, nicht zur Hand, so stellt man sich die reducirende Lösung durch Invertirung von reinstem Rohrzucker her.

Maassanalytische Bestimmung des Tellurs.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden erfordern viel Zeit und leiden an den der Wägung auf tarirtem Filter anhaftenden Fehlern. Brauner[1]) hat eine volumetrische Methode ausgearbeitet, welche auf der Reduction der tellurigen Säure in salzsaurer Lösung durch überschüssiges Zinnchlorür und Zurücktitrirung des Ueberschusses des letzteren durch Jod beruht, nach dem Schema:

$$TeCl_4 + 2\,SnCl_2 = Te + 2\,SnCl_4 \quad \text{oder}$$
$$H_2TeO_3 + 2\,SnCl_2 + 4\,HCl = Te + 2\,SnCl_4 + 3\,H_2O \quad \text{und}$$
$$SnCl_2 + 2\,HCl + J_2 = SnCl_4 + 2\,HJ.$$

Zur Herstellung der Zinnchlorürlösung kocht man ca. 80 g granulirtes Zinn mit ca. 200 ccm Salzsäure, bis die Wasserstoffentwickelung aufhört, setzt zu 150 ccm der decantirten Lösung noch 450 ccm Salzsäure und verdünnt mit luftfreiem Wasser auf 1 Liter. Die Lösung wird in einer Kohlensäureatmosphäre aufgehoben.

Die Jodlösung enthält 7 g Jod und 10 g Jodkalium im Liter.

Die Gehaltsbestimmung der Zinnlösung durch die Jodlösung wird während des Versuches ausgeführt. Die Titrirung selbst geschieht in folgender Weise. Man lässt die Zinnlösung zu der in einem Messkolben von 100 ccm befindlichen salzsauren Lösung des Tellurdioxyds unter Erwärmen des Kolbens hinzufliessen. Sobald Zinnchlorür im Ueberschusse vorhanden ist, klärt sich die Flüssigkeit, was durch Aufkochen befördert wird. Entsteht durch ferneren Zusatz von Zinnlösung keine Fällung mehr, so wird mit luftfreiem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durch Zufügen einer kleinen Menge von Natriumhydrocarbonat die Luft aus dem Halse des Kölbchens verdrängt. Während

[1]) Monatsh. f. Chem. 11, 526 (1891).

der Kolben sich auf gewöhnliche Temperatur abkühlt, stellt man das Verhältniss zwischen der Jod- und Zinnlösung fest. Der Werth der Zinnlösung kann entweder auf reines Jod oder auf reines Tellurdioxyd gestellt werden. Sobald der Kolben abgekühlt ist, füllt man mit Wasser wieder bis zur Marke und nimmt einen Theil der klaren Lösung heraus, um in demselben die Menge des überschüssigen Zinnchlorürs durch Jod zu messen. Sollte die Lösung fein vertheiltes Tellur in Suspension enthalten, so muss sie durch ein trockenes Filter gegossen werden, da das Tellur, in Gegenwart von Salzsäure, Jodlösung langsam entfärbt.

Der aus der verbrauchten Jodmenge berechnete Ueberschuss an Zinnchlorür wird von der Gesammtmenge des zugesetzten Zinnchlorürs abgezogen, woraus die zur Reduction der tellurigen Säure verbrauchte Menge sich ergiebt.

Der Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung nimmt besonders während des Aufkochens, des Erkaltens und der eventuellen Filtration durch Oxydation ab, infolge dessen die Menge des Tellurs etwas zu gross gefunden wird. Man kann aber durch einen unter denselben Bedingungen angestellten blinden Versuch diese Abnahme ermitteln und hieraus eine bei der Berechnung anzubringende Correctur ableiten

Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

Für die oben erwähnte Filtration empfiehlt Brauner eine von Fessenden[1]) angegebene Modification des Faltenfilters, durch welche diese Art Filter für quantitative Arbeiten brauchbar werden.

Man faltet die Papierscheibe (Fig. 12) über dem Durchmesser 1, 1 so zusammen, dass die Ziffern 2, 2 zur Deckung gelangen. Darauf legt man das Papier wieder aus einander und faltet es über dem Durchmesser 2, 2, so dass die Ziffern 1, 1 sich decken. Man legt das Papier wieder glatt aus einander und faltet es über dem Durchmesser 3, 3, aber dieses Mal nach der anderen Seite hin, so dass also sämmtliche Zahlen auf der Aussenseite der zusammengefalteten Scheibe sich befinden. Will man die Papierscheibe jetzt wieder in die ursprüngliche Form bringen, so zeigen die Kanten 3, 3, als einspringende,

[1]) Chem. News 60, 102 (1889).

sofort das Bestreben, sich einander zu nähern. Man hängt nun das Filter mit den Kanten 3, 3 auf die Schenkel eines im Winkel von ca. 30^0 gebogenen dünnen Glasstabes (Fig. 13) und setzt das Ganze in einen Trichter, wobei man die Kanten 3, 3 so weit an einander vorbeischieben muss (Fig. 14), bis die in Fig. 12 schraffirten Sectoren glatt an der Trichterwand anliegen (Fig. 15).

Der durch die Vergrösserung der filtrirenden Oberfläche dem gewöhnlichen Filter gegenüber erzielte Vortheil ist leicht zu erkennen.

Fig. 15.

Fig. 16.

Nach beendigter Filtration bezw. Auswaschung fasst man einen der Schenkel des Glasstabes mit der linken Hand, hebt das Filter vorsichtig aus dem Trichter heraus, so dass es an den einspringenden Kanten vom Glasstabe gehalten wird, und kann nun, indem man eine Hälfte des Filters in Form eines Ausgusses nach unten biegt, mit Hülfe der Spritzflasche leicht den Niederschlag in ein untergestelltes Gefäss spritzen (Fig. 16).

Wo es sich, wie bei schlecht filtrirenden Flüssigkeiten, darum handelt, die filtrirende Oberfläche zu vergrössern, hat diese Anordnung ihre Vortheile. Soll dagegen ein getrockneter Niederschlag möglichst vom Filter entfernt werden, so dürfte sich diese Form des Filters weniger als die gewöhnliche empfehlen, da der Niederschlag auf einer fast doppelt so grossen Papierfläche sich absetzt.

Ein zweites, von Brauner[1]) angegebenes Titrirverfahren für tellurige Säure beruht auf der Oxydation derselben durch Kaliumpermanganat, und soll nach dem Genannten alle übrigen Bestimmungsmethoden des Tellurs an Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung übertreffen. Die Titrirung kann in schwefelsaurer oder in alkalischer Lösung bewirkt werden.

Die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und einer schwefelsauren Lösung von Tellurdioxyd vollzieht sich in Wirklichkeit nach dem Schema:

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 12, 34 (1892).

a) $$2\,KMnO_4 + 4\,H_2SO_4 + 4\,TeO_2 = K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 4\,TeO_3.$$

Das hierbei gebildete Manganisulfat vermag kein weiteres Molecül Tellurdioxyd zu oxydiren, während bei vollständiger Ausnutzung des disponibeln Sauerstoffs im Permanganat die Reaction nach folgendem Schema verlaufen würde:

b) $$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,TeO_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,TeO_3.$$

Geht man von derselben Menge TeO_2 aus und bezeichnet das Volumen Permanganat, welches im Falle b) nöthig wäre, mit V, und dasjenige, welches nach a) nöthig ist, mit V', so verhält sich

$$V : V' = 4 : 5,$$

woraus

$$V' = \frac{5}{4}\,V,$$

mit anderen Worten: die Menge des zur Oxydation eines bestimmten Gewichtes von Tellurdioxyd erforderlichen Permanganats beträgt $^5/_4$ der Menge, welche nöthig wäre, wenn die Reaction nach Schema b) verliefe.

Setzt man nun zu der von Manganisalz roth gefärbten Lösung, in welcher die Reaction nach Schema a) genau beendet ist, so viel Oxalsäure (welche dem Permanganat äquivalent ist), dass das Manganisalz zu Manganosalz reducirt, die Lösung also entfärbt wird, so ergiebt sich aus den Gleichungen

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 = K_2O + 2\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,H_2O,$$
$$Mn_2O_3 + C_2H_2O_4 = 2\,MnO + 2\,CO_2 + H_2O,$$

dass hierzu $^1/_5$ derjenigen Menge Oxalsäure erforderlich ist, welche das in a) verbrauchte Permanganat V' reducirt haben würde.

Zieht man das Volumen der verbrauchten Oxalsäure (welches dem Permanganat äquivalent ist) von dem Volumen des verbrauchten Permanganats ab, so ist die Differenz $V' - \frac{V'}{5}$ gleich demjenigen Volumen Permanganat V, welches verbraucht worden wäre, wenn die Reaction nach dem Schema b) sich vollzogen hätte; denn setzt man in die Differenz $V' - \frac{V'}{5}$ den Werth von V' ein, welcher, wie oben gezeigt, gleich $\frac{5}{4}\,V$ ist, so ergiebt sich

$$\frac{5}{4}\,V - \frac{5}{4\,.\,5}\,V = V.$$

Bei der Oxydation der tellurigen Säure in alkalischer Lösung ergeben sich ähnliche Verhältnisse:

Versetzt man eine Auflösung von Tellurdioxyd in Natronlauge mit Kaliumpermanganat, so tritt nach vorübergehender Grünfärbung

anfangs Braunfärbung der Lösung ein, und bald scheidet sich wasserhaltiges Mangandioxyd aus. Der Vorgang entspricht dem allgemeinen Schema:

c) $$2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,TeO_3,$$

während er bei vollständiger Reduction des Permanganats dem allgemeinen Schema

d) $$2\,KMnO_4 + 5\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO + 5\,TeO_3$$

entsprechen würde. Ein Vergleich der beiden Gleichungen zeigt, dass die zur Oxydation eines bestimmten Gewichtes von Tellurdioxyd nöthige Menge von Permanganat $^5/_3$ der Menge beträgt, welche verbraucht würde, wenn der Process nach dem Schema d) verliefe.

Säuert man die Lösung, in welcher die Reaction nach Schema c) stattgefunden hat, mit Schwefelsäure an und oxydirt das gebildete Mangandioxyd mit Oxalsäure, so zeigen die Gleichungen:

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 = K_2O + 2\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,H_2O,$$
$$2\,MnO_2 + 2\,C_2H_2O_4 = 2\,MnO + 4\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

dass dabei $^2/_5$ der Oxalsäure verbraucht wird, welche das in c) angewandte Permanganat zersetzt haben würde. Die Differenz zwischen den Cubikcentimetern verbrauchten Permanganats und verbrauchter Oxalsäure entspricht also wieder dem Volumen Permanganat, welches reducirt worden wäre, wenn die Reaction nach dem Schema d) stattgefunden hätte.

Nach Analogie der für die saure Lösung ausgeführten zahlenmässigen Entwickelung ergiebt sich hier

$$V : V' = 3 : 5,$$
$$V' = \frac{5}{3}\,V,$$
$$V' - \frac{2}{5}\,V' \text{ (Differenz)},$$
$$\frac{5}{3}\,V - \frac{2\,.\,5}{5\,.\,3}\,V = V.$$

Da man bei der Ausführung des Verfahrens weder den Punkt treffen kann, bei welchem die Reaction nach Schema a) bezw. c) beendet ist, noch denjenigen, bei welchem die höheren Manganoxyde durch die Oxalsäure zersetzt sind, so wird man sowohl einen Ueberschuss von Permanganat als auch einen Ueberschuss von Oxalsäure hinzufügen und den letzteren durch Titriren mit Kaliumpermanganat bis zur Rothfärbung zurückmessen.

Was die Berechnung anlangt, so ergiebt sich aus Schema b) [oder d)], dass 1 ccm $^1/_{10}$-Normalchamäleon (3,16 g im Liter) 0,00798 g TeO_2 entspricht. Bezeichnet P die Zahl der Cubikcentimeter des ursprünglich zugesetzten Permanganats, o die der Oxalsäure und p die zum Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter Permanganat, so ist der Gehalt an Tellurdioxyd theoretisch gleich $[P - (o - p)]$ 0,00798 g.

Nun hat die Erfahrung aber gelehrt, dass bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung ein Theil des Sauerstoffs nicht zur Wirkung gelangt, sondern als solcher entweicht, was sich an einem Ozongeruche zu erkennen giebt. Um diesen Verlust zu vermeiden, wurde die Oxydation in alkalischer Lösung versucht, aber auch hier stellt sich ein solcher ein, wenn man die alkalische Lösung mit Schwefelsäure versetzt, nur ist derselbe viel geringer. Eine grosse Zahl von Versuchen hat ergeben, dass mit Benutzung des theoretischen Factors 0,00798 man bei Anwendung von 100 Thln. TeO_2 in saurer Lösung 101,1 Thle., und in alkalischer Löung 100,35 Thle. TeO_2 findet. Mit Hülfe dieser Daten lässt sich für beide Fälle ein corrigirter Factor berechnen, indem man ansetzt $0,00798 : 101,1 = x : 100$, woraus $x = 0,007893$, und $0,00798 : 100,35 = x : 100$, woraus $x = 0,007952$.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich demnach folgendermaassen. Befindet sich das Tellurdioxyd in schwefelsaurer Lösung, so fügt man Zehntel-Normalpermanganat bis zum deutlichen Vorwalten hinzu, was in der braunen Lösung nach kurzer Uebung leicht zu erkennen ist, und dann sofort Zehntel-Oxalsäure in einer Menge, die etwas mehr als ein Drittel und weniger als die Hälfte des zugesetzten Permanganats beträgt. Es tritt entweder sofort oder nach kurzem Erwärmen völlige Entfärbung der Lösung ein. Dann erwärmt man auf 60^0 und titrirt mit Permanganat bis zur schwachen Rothfärbung.

Eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd muss mit etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbade abgedampft und die stark concentrirte Lösung noch einige Zeit auf dem Sandbade erhitzt werden, um die letzte Spur Salzsäure zu verjagen, wobei ein irgend merklicher Verlust an Tellurtetrachlorid durch Verflüchtigung desselben nicht zu befürchten ist. Die verdünnte Lösung wird mit reinem Natriumhydroxyd übersättigt, mit Kaliumpermanganat bis zum deutlichen Vorwalten, dann mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Zehntel-Oxalsäure versetzt; das Volumen der letzteren muss etwa die Hälfte des zugefügten Permanganats betragen. Schliesslich wird die auf 60^0 erwärmte Lösung wie oben mit Permanganat zurücktitrirt.

Jodometrische Bestimmung der **Tellursäure** nach Gooch und Howland[1]). Die Reduction der Tellursäure durch Jodwasserstoff in saurer Lösung geht weiter als bis zur Bildung der tellurigen Säure, und zwar werden je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Mengen Jod frei, so dass letztere kein Maass für die Tellursäure abgeben. Mit Bromwasserstoff dagegen geht die Reduction bei der Destillation gleichmässig vor sich, und das frei gewordene Brom scheidet aus einer Jodkaliumlösung eine Menge Jod aus, welche der gebildeten tellurigen Säure entspricht:

$$TeO_3 + 2\,HBr = TeO_2 + H_2O + Br_2.$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 132 (1894).

Die Genannten benutzen als Destillirgefäss eine Voit'sche Waschflasche (Fig. 17), deren eingeschliffenes Ableitungsrohr an das innere Rohr einer Drechsel'schen Waschflasche angeschmolzen ist; an das Ableitungsrohr der letzteren schliesst sich noch ein Varrentrapp-Will'scher Absorptionsapparat an. Die Tellursäure wird mit 3 g Bromkalium und Wasser in den Destillationsapparat gebracht und auf 50 ccm der Lösung 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) zugegeben. Die Vorlagen enthalten eine Lösung von 3 g Jodkalium, und die erste wird während der Destillation gekühlt. Man bringt die Lösung zum Kochen und leitet einen Kohlensäurestrom hindurch, um alles Brom auszutreiben, von welchem nur Spuren in die äusserste Vorlage gelangen.

Fig. 17.

Das Ende der Zersetzung lässt sich wegen der Bildung von Tellurtetrabromid in der Lösung an der Farbe der letzteren nicht erkennen; erfahrungsgemäss ist aber alles Brom überdestillirt, wenn das Volumen der Lösung von 50 ccm auf 25 (oder auch von 100 auf 20) reducirt ist.

Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat titrirt.

Trennung des Tellurs.

Ist die Substanz (meist ein Mineral, wie Wismuthglanz) in Salpetersäure löslich, so digerirt man sie mit dieser Säure bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft den Ueberschuss im Wasserbade, versetzt mit Chlorwasserstoffsäure und fügt eine grosse Menge Wasser hinzu, wodurch Silber und Wismuthoxychlorid ausgeschieden werden. Das Filtrat wird bis zur gänzlichen Verjagung der Salpetersäure verdampft, der Rückstand in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Tellur durch schweflige Säure oder Kaliumhydrosulfit gefällt; zur vollständigen Abscheidung von geringen Mengen Tellur muss die Flüssigkeit mehrere Tage in der Wärme stehen bleiben.

Da der Niederschlag, wenn Gold in der Lösung war, letzteres beigemengt enthält, so muss das Tellur auf Gold untersucht werden. Man behandelt dasselbe nach dem Wägen mit Salpetersäure, wodurch Tellur gelöst wird. Das zurückbleibende Gold wird gewogen. Man kann auch beide Elemente in Königswasser lösen und nach Entfernen der Salpetersäure die salzsaure Lösung zur Abscheidung des Goldes mit einer concentrirten Lösung von Eisenoxydulsulfat erwärmen.

Durch Erhitzen im Chlorstrome lässt sich Tellur von den nicht flüchtigen Metallchloriden trennen und mit den flüchtigen in Salzsäure auffangen. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Salzsäure und Wasser aufgenommen, falls sich Wismuthoxychlorid abscheidet, letzteres durch mehr Salzsäure in Lösung gebracht und das Tellur mit schwefliger Säure gefällt. Da das reducirte Tellur noch mit Wismuth verunreinigt sein kann, so muss es gelöst und die Reduction wiederholt werden.

Donath (S. 195) giebt folgende Methode zur Bestimmung des Tellurs in Schlichen und Mineralien an. Erstere enthielten bei seinen Versuchen Eisen, Kupfer, Wismuth, Blei, Zink, Schwefel, Arsen und quarzige Gangart in sehr wechselnden Mengen. 3 bis 4 g der äusserst fein gepulverten Probe werden in einer Porcellanschale mit möglichst wenig, allmählich zuzusetzender, concentrirter Salpetersäure oxydirt. Die überschüssige Salpetersäure wird durch vorsichtiges Erhitzen verjagt, ohne dabei die Nitrate von Kupfer, Eisen und Wismuth zu zersetzen, weil sich sonst die tellurige Säure zu Tellursäure oxydiren und die Bildung von schwer löslichen Telluraten erfolgen würde. Die in der Schale fein zerriebene Masse befeuchtet man mit concentrirter Natronlauge, wobei sie sich stark erhitzt und infolge der Zersetzung des Kupfersalzes schwarz färbt. Man digerirt eine halbe Stunde lang und fügt dann etwas mehr Natronlauge und genügend Wasser hinzu, um die Filtration bewirken zu können. Das Filtrat wird 20 Minuten lang mit reiner Traubenzuckerlösung gekocht und das Tellur als solches oder nach der Umwandlung in tellurige Säure bestimmt.

Trennung des Tellurs von Antimon.

Die wichtigeren ungarischen Tellurerze sind antimonhaltig. Die Trennung der beiden Metalle durch schweflige Säure in salzsaurer Lösung ist nicht genau; denn wenn die Lösung auch bis 20 Proc. freie Salzsäure und ausserdem noch Weinsäure enthält, so enthält das gefällte Tellur doch ziemlich bedeutende Mengen Antimon.

Die von Muthmann und Schröder [1]) benutzte Methode gründet sich auf die leichte Zersetzlichkeit des Schwefeltellurs durch Salzsäure und auf die Unlöslichkeit des dabei abgeschiedenen Tellurs in einer Salzsäure von nicht mehr als 20 Proc. Chlorwasserstoffgehalt.

Die Unbeständigkeit des Schwefeltellurs unter diesen Bedingungen ist so gross, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd gar kein Schwefeltellur, sondern ein Gemenge von Tellur und Schwefel gefällt wird. Man verfährt in folgender Weise. Die mit Weinsäure versetzte salzsaure Lösung von Antimontrioxyd und Tellurdioxyd wird durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig gefällt, der Niederschlag

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 432 (1897).

von Schwefelantimon, Tellur und Schwefel ausgewaschen und in warmer Schwefelkaliumlösung, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses, gelöst. Die Lösung, welche das Tellur als Sulfotellurit enthält, wird unter Umrühren in heisse, 20 proc., mit Weinsäure versetzte Chlorwasserstoffsäure gegossen und einige Zeit digerirt, wobei das Schwefelantimon sich löst und der aus Tellur und Schwefel bestehende Niederschlag sich flockig absetzt. Man wäscht den Niederschlag zuerst zweimal mit heisser Salzsäure und danach mit weinsäurehaltigem Wasser aus, bis das Filtrat kein Antimon mehr enthält. Den Niederschlag löst man in rauchender Salpetersäure und bestimmt das Tellur entweder durch Reduction als solches oder als Dioxyd.

Bei der Anwendung der Methode auf ein ungarisches Blättererz, welches Blei, Gold, Antimon, Tellur und Schwefel enthielt, lösten die Genannten das Mineral einmal mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohre bei 260°, ein anderes Mal mit Königswasser auf dem Wasserbade. Aus der salzsauren, mit Weinsäure versetzten Lösung wurde zunächst das Gold durch Oxalsäure, dann im Filtrate Blei, Antimon und Tellur mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Aus dem Niederschlage wurden Antimon und Tellur mit Schwefelkalium ausgezogen und, wie oben angegeben, getrennt.

Trennung des Tellurs von Selen.

Gooch und Peirce[1]) gründen die Trennung auf die verschiedene Flüchtigkeit der Bromide der beiden Elemente und benutzen dazu den in Fig. 18 abgebildeten Apparat, bei welchem Kautschukverbin-

Fig. 18.

dungen gänzlich vermieden sind. V_1 und V_2 sind Voit'sche Waschflaschen, welche unter einander und mit der Drechsel'schen Wasch-

---

[1]) Amer. Journ. of Science [4] 1, 181 (1896).

flasche direct durch Glasröhren verbunden sind; der Varrentrapp-Will'sche Kugelapparat ist ebenfalls an den Stopfen der Drechsel-schen Flasche angeschmolzen. Letztere, sowie der Kolben V_2, werden mit Wasser gekühlt. Man bringt das Gemisch von seleniger und telluriger Säure (die Genannten verwandten 0,1 g TeO_2 und 0,07 bis 0,1 g SeO_2) in das Kölbchen V_1, fügt 20 ccm syrupartige Phosphorsäure (spec. Gewicht 1,7) und 1 g Bromkalium hinzu, und verdünnt mit Wasser bis auf 50 ccm. Das Kölbchen V_2 enthält 10 ccm Wasser, die beiden Vorlagen enthalten eine Lösung von Jodkalium. Unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes durch den Apparat wird die Lösung in V_1 gekocht. In dem Maasse, wie die Concentration zunimmt, färbt sich die Flüssigkeit, das Selentetrabromid destillirt über, während sich rothe Krystalle von Tellurtetrabromid ausscheiden, und wenn das Volumen bis auf ca. 15 ccm abgenommen hat, so ist sämmtliches Selen überdestillirt; das Tellurtetrabromid bleibt im Destillirkolben zurück. Man lässt abkühlen, schaltet den Kolben V_1 aus und verbindet den Kohlensäureentwickler mit dem Kolben V_2, welcher das Selen als selenige Säure (infolge der Zersetzung des Selenbromids durch das Wasser) enthält.

Man fügt zum Inhalte dieses Kolbens 1 g Jodkalium und 5 ccm Salzsäure, kocht, unter Durchleiten von Kohlensäure, 10 Minuten lang und titrirt das in der vorgelegten Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat, aus dessen Menge man die Menge der selenigen Säure berechnet. Gegen Ende der ersten Destillation werden leicht Spuren von Selenbromid in dem Verbindungsrohre und durch das in öligen Tropfen an den Wänden des Kolbens V_1 sich befindende Tellurbromid zurückgehalten. Man umgiebt, um dieses zu verhindern, den Kolben V_1 mit einem Mantel von Asbestpappe und treibt durch Fächeln mit der Flamme das Selenbromid aus dem Verbindungsrohre über.

Trennung des Tellurs von Selen durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Cyankalium. Beim Schmelzen von Selen und Tellur, oder ihrer Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen, mit Cyankalium lösen sich dieselben auf unter Bildung von Selen- bezw. Tellurcyankalium (nach Oppenheim bildet Tellur: Tellurkalium). Aus der Lösung der Schmelze fällt Tellur durch blosse Einwirkung der Luft aus, während Selen durch Salzsäure abgeschieden wird. Da aber hierbei leicht ein Theil des Tellurs sich oxydirt und als Kaliumtellurat in Lösung bleibt, so trennt Oppenheim [1]) die beiden Elemente durch Kochen mit Cyankaliumlösung. Selen löst sich vollständig, während die Hauptmenge des Tellurs ungelöst bleibt und nur ein Theil desselben als Kaliumtellurit in Lösung geht.

Man erhitzt das Gemenge von Selen und Tellur in Form eines feinen Pulvers mit einer Lösung von Cyankalium acht Stunden lang im

---

[1]) Crookes, Select Methods, S. 423.

Wasserbade und filtrirt das Tellur ab. Aus der Lösung scheidet man das Selen durch Salzsäure ab, filtrirt und bestimmt es durch Trocknen bei 100°. Das Filtrat wird mit Natriumsulfit erhitzt; nach 24 stündigem Stehen ist der als Kaliumtellurit in Lösung befindliche Theil des Tellurs gefällt und wird mit der Hauptmenge des Niederschlages vereinigt.

Bestand das Gemenge aus Selen, Tellur und Schwefel, so kann der Schwefel, da derselbe bei der Behandlung mit in Lösung gegangen ist und nicht gefällt wird, aus der Differenz berechnet werden.

Dieselbe Methode kann zur Trennung des Selens von Metallen dienen, welche in Cyankalium unlöslich sind. Wenn aber Eisen, Kupfer und andere Metalle zugegen sind, welche mit dem Reagens lösliche, zum Theil durch Salzsäure fällbare Verbindungen eingehen, so ist es nöthig, die Elemente in Säuren zu lösen und durch hinreichenden Zusatz von Schwefelammonium Selen und Tellur in Lösung zu bringen. Die durch Fällung mit Säuren erhaltenen Sulfide werden dann mit Cyankalium behandelt.

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Selensulfid bemerkt man, dass das Selen sich zuerst löst und ein Rückstand von Schwefel bleibt, welcher nur langsam verschwindet.

Bestimmung von Tellur und Selen in Kupferbarren nach Whitehead[1]). Man löst 25 bis 50 g des Metalles in Salpetersäure von 32° Bé. und setzt zu der vom Säureüberschusse befreiten Lösung eine Lösung von Ferrinitrat, welche 0,25 g Eisen enthält. Die heisse Flüssigkeit wird mit einem Ueberschusse von Ammoniak gefällt und der abfiltrirte Niederschlag mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, bis alles Kupfersalz entfernt ist; eventuell löst man den Niederschlag und wiederholt die Fällung. Der Niederschlag, welcher das Tellur und Selen als Eisentellurit und -selenit enthält, wird in Salzsäure gelöst, die Lösung, nach dem Versetzen mit überschüssiger Weinsäure, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei Tellur und Selen als Sulfide gelöst bleiben. Nachdem man die filtrirte Lösung mit Salzsäure zersetzt hat, lässt man sie an einem warmen Orte stehen, bis der Schwefelwasserstoff entwichen ist. Das abfiltrirte Gemenge der Sulfide von Tellur und Selen wird in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung werden Selen und Tellur durch schweflige Säure gefällt. Man lässt das bedeckte Glas 12 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt auf einem bei 100° getrockneten Filter, trocknet und bestimmt das Gewicht von Tellur und Selen zusammen.

Die Trennung der beiden Elemente wird durch Cyankaliumlösung bewirkt, wie vorhin beschrieben.

---

[1]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 17, 280 (1895).

Germanium.

Qualitativer Nachweis.

Die charakteristischste Reaction des in saurer Lösung befindlichen Germaniumoxyds ist der durch Schwefelwasserstoff erzeugte voluminöse, weisse Niederschlag von Germaniumsulfid, GeS_2, welcher auch zur ersten Auffindung des Elementes im Argyrodit führte. Die Abscheidung des Sulfids und die vollständige Fällung desselben findet jedoch nur in Gegenwart einer beträchtlichen Menge freier Säure statt. Eine wässerige, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung des Oxydes bleibt auch nach längerem Stehen klar; fügt man aber tropfenweise eine Mineralsäure, z. B. Salzsäure (Essigsäure und andere organische Säuren sind ohne Einwirkung) hinzu, so entsteht eine weisse Trübung, die bei vermehrtem Säurezusatz schliesslich in eine voluminöse Fällung übergeht. Der Niederschlag bildet sich schnell und setzt sich gut ab, wenn die Salzsäuremenge etwa ein Drittel des Volumens der Lösung beträgt.

Das Sulfid löst sich leicht in Schwefelalkalien unter Bildung eines Sulfosalzes. Aus der Lösung fällt es durch Säuren wieder als weisses Germaniumsulfid aus, aber auch nur dann vollkommen, wenn ein starker Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure zugefügt wird. Am besten sättigt man die Flüssigkeit, in welcher das Sulfid suspendirt ist, noch mit Schwefelwasserstoff, wodurch der Niederschlag dichter wird.

Trennung und Entdeckung kleiner Mengen des Metalles.

Da das Germanium bisher nur in dem, der Hauptsache nach aus Silber- und Germaniumsulfid bestehenden Argyrodit (in geringer Menge auch im Euxenit) vorgefunden wurde, so kommt, nach Abscheidung des Silbers, nur seine Trennung von Antimon, Arsen und Quecksilber, als den im ersteren Mineral in geringer Menge vorkommenden Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe in betracht. Durch Behandeln der aus saurer Lösung gefällten Sulfide mit Schwefelammonium geht das Germaniumsulfid zusammen mit den Sulfiden des Antimons und Arsens in Lösung; von diesen kann es durch die unten bei der quantitativen Trennung angegebene Methode geschieden werden.

Um das Germanium im Argyrodit nachzuweisen, erhitzt Haushofer[1]) das Mineral im Glaskölbchen in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas, wodurch sich ein dem sublimirten Schwefelantimon sehr ähnliches Sublimat von Germaniumsulfür (GeS) bildet, welches jedoch krystallinisch ist und unter dem Mikroskop sehr charakteristische Formen zeigt. Das in dünnen Schichten braunrothe Sublimat giebt, mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Rauchen derselben erhitzt, eine weisse, nicht krystallinische Masse, die in Schwefelsäure kaum löslich ist. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Sublimat in der Wärme sehr langsam in ein weisses, krystallinisches Pulver von Germaniumoxyd, GeO_2, welches in verdünnter Säure und in Wasser löslich ist (Unterschied vom Antimon). Die (über Schwefelsäure) langsam verdunstete Lösung hinterlässt einen Rückstand von Krystallkörnern.

Durch starkes Rösten eines Körnchens Argyrodit im offenen Glasröhrchen erhält man ein weisses Sublimat, welches dem auf gleiche Weise, aber viel leichter zu erhaltenden Antimonoxyd gleicht, sich jedoch von letzterem dadurch unterscheidet, dass es sich in einem Tropfen Wasser klar löst. Es unterscheidet sich ferner vom Antimonoxyd dadurch, dass es beim Erhitzen zu kleinen wasserhellen Kügelchen zusammenschmilzt. Tellurdioxyd zeigt letztere Erscheinung auch, das Verhalten des Argyrodits in heisser, concentrirter Schwefelsäure lässt indessen leicht die Abwesenheit von Tellur erkennen (vergl. Tellur, S. 194). Ueber die mikroskopischen Kennzeichen der Sublimate und der Krystallisationen vergl. die citirte Abhandlung.

Quantitative Bestimmung und Trennung.

Die einzige Form, in welcher man das Germanium zum Zwecke seiner quantitativen Bestimmung abscheidet, ist das Sulfid. Dasselbe wird in Oxyd übergeführt und als solches gewogen (Cl. Winkler). Die Ausfällung des Sulfids geschieht am besten durch Zersetzen seiner Lösung in Schwefelammonium oder -natrium mittelst eines starken Ueberschusses von Schwefelsäure und Sättigen der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff (vergl. S. 207). Nach 12stündigem Stehen wird filtrirt. Während die Filtration ohne Schwierigkeit vor sich geht, ist die Auswaschung des Niederschlages umständlich. Wasser, sowohl in reinem Zustande als auch mit Schwefelwasserstoff gesättigt, oder Natriumacetat enthaltend, löst das Sulfid auf. Dagegen kann man es mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, die man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, fast ohne Verlust auswaschen. Die Säure kann durch mit Schwefelwasserstoff gesättigten Alkohol, und dieser durch Aether verdrängt werden.

---

[1]) Sitzungsber. d. Münchener Akademie 1887, S. 133.

Für die Umwandlung des Sulfids in Oxyd ist es aber zweckmässiger, in folgender Weise zu verfahren. Man wäscht den abfiltrirten Niederschlag mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure aus und spült ihn sodann vom Filter herunter in eine Schale. Das Filter wird mit wenig Ammoniak, in welchem das Sulfid leicht löslich ist, ausgezogen und mit Wasser ausgewaschen. Die ammoniakalische Lösung sammt dem Waschwasser verdampft man in einem tarirten Porcellantiegel zur Trockne, fügt den mit Schwefelsäure durchtränkten Niederschlag hinzu, dampft ab und raucht die überschüssige Schwefelsäure auf dem Sandbade weg. Der Rückstand wird schwach geglüht, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, abermals zur Trockne gebracht und geglüht und endlich noch längere Zeit mit concentrirtem Ammoniak digerirt. Hierdurch wird ihm der letzte, fest anhaftende Rest von Schwefelsäure entzogen, und nach erneutem Eintrocknen wird der Rückstand stark geglüht. Derselbe besteht nun aus reinem Germaniumoxyd, welches helle Rothglühhitze verträgt, ohne Veränderung und ohne Gewichtsabnahme zu erleiden.

Hat man das Germanium im Gange der Analyse neben Arsen, Antimon und Zinn als Sulfosalz in Lösung erhalten, so verdünnt man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen, z. B. auf 1 Liter, bestimmt in einem aliquoten Theile der Lösung durch Kochen mit überschüssiger Normalsäure und Zurücktitriren mit Normalkali die zur Neutralisation der gesammten Flüssigkeit erforderliche Menge Schwefelsäure, fügt diese hinzu und lässt das Ganze mit Papier bedeckt 12 Stunden lang stehen. Nach dem Abfiltriren der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn dampft man das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit Ammoniak und Schwefelammonium, lässt abkühlen und fügt einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzu. Danach leitet man Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit (S. 207) und behandelt das ausgeschiedene Sulfid zur Ueberführung in Oxyd nach dem oben angegebenen Verfahren [1]).

[1]) Cl. Winkler, Journ. f. prakt. Chemie **34**, 177 (1886).

Molybdän.

Qualitativer Nachweis.

Da die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns durch Erhitzen an der Luft oder durch Behandeln mit Salpetersäure in Molybdäntrioxyd übergehen, so hat man es in der Analyse fast nur mit diesem letzteren bezw. mit Molybdänsäure zu thun.

Spuren von Molybdänsäure oder ihrer Salze lassen sich nachweisen, indem man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf ein concav gebogenes Platinblech bringt, etwas von der gepulverten Substanz hinzufügt, dann bis zum lebhaften Dampfen erhitzt, und nach dem Abkühlen etwas Alkohol hinzusetzt, oder die Schwefelsäure wiederholt anhaucht, wonach dieselbe, infolge Entstehung von Molybdänoxyd, sich intensiv blau färbt. Erhitzen bringt die blaue Farbe zum Verschwinden, beim Abkühlen tritt sie wieder auf; beim Verdünnen mit Wasser wird sie vollständig zerstört.

Ist Antimonsäure oder viel Zinnoxyd zugegen, so verdampft man die Substanz vorher mit etwas Phosphorsäure zur Trockne und setzt dann erst die Schwefelsäure hinzu.

Aus den Lösungen der molybdänsauren Alkalien fällt Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Schwefelsäure die Molybdänsäure aus; im Ueberschuss der Säure löst sie sich wieder (Unterschied von der Wolframsäure).

Schwefelwasserstoff, in geringer Menge zur sauren Lösung gesetzt, reducirt die Molybdänsäure zu Molybdänoxyd (MoO_2), wobei die Lösung sich blau färbt; ein Ueberschuss des Gases fällt braunschwarzes Schwefelmolybdän (MoS_3), löslich in Schwefelalkalien unter Bildung einer braunrothen Flüssigkeit. Durch Ansäuern und Erwärmen fällt aus letzteren Lösungen das Schwefelmolybdän wieder aus.

Die vollständige Ausfällung des Molybdäns durch Schwefelwasserstoff bietet insofern Schwierigkeiten, als sie nur dadurch zu erreichen ist, dass man die nach der ersten Sättigung noch stark gefärbte Flüssigkeit erwärmt, wieder mit dem Gas sättigt, einige Zeit stehen lässt und diese Operation wiederholt, bis alles Schwefelmolybdän niedergeschlagen, die Lösung also farblos geworden ist.

Schwefelmolybdän löst sich durch Erhitzen mit Salpetersäure. Dampft man die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf und fügt Rhodankalium hinzu, so tritt keine Farbenänderung

ein. Fügt man aber ein Stückchen Zink hinzu, so wird die Molybdänsäure reducirt, und die Flüssigkeit färbt sich, infolge der Bildung von Molybdänrhodaniden, carminroth. Phosphorsäure zerstört die Farbe nicht (Unterschied vom Eisenrhodanid). Mit Aether geschüttelt, lösen sich die Rhodanide in demselben auf, und es bildet sich eine orangerothe Aetherschicht, welche an der Luft carminroth wird.

Die Lösungen der Molybdänsäure in Salzsäure oder Schwefelsäure (entstanden z. B. durch Uebersättigen einer Ammoniummolybdatlösung bis zum Wiederauflösen der abgeschiedenen Säure) werden durch Reductionsmittel, wie Zink, Zinn, Zinnchlorür, Eisenoxydulsulfat, blau gefärbt.

Qualitativer Nachweis des Molybdäns neben den vorhergehenden Metallen.

Bei der systematischen Untersuchung geht das Molybdän durch Behandeln der aus saurer Lösung gefällten Sulfide mit Schwefelammonium in dieses über und wird neben Arsen, Antimon, Zinn, Selen, Tellur (Germanium) durch Ansäuern der Lösung gefällt. In dem getrockneten Niederschlage kann es entweder direct durch die Schwefelsäurereaction (S. 210) oder, nach Behandeln mit Salpetersäure, durch die Rhodanidreaction (s. oben) erkannt werden.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

In den meisten Fällen wird das Molybdän als Schwefelmolybdän (MoS_3) abgeschieden. Da die Ausfällung durch Schwefelwasserstoff, wie eingangs erwähnt wurde, sehr umständlich ist, so ist es besser, im gegebenen Falle, das Schwefelmolybdän durch Zufügen eines grossen Ueberschusses von Schwefelammonium zu bilden und zu lösen, und diese rothgelbe Lösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure zu zersetzen.

Man kocht, bis der Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, wäscht mit heissem, anfangs etwas angesäuertem Wasser aus und wägt das mit Schwefel gemengte Sulfid auf einem bei 100° bis 105° getrockneten und gewogenen Filter. Einen aliquoten Theil des Niederschlages führt man durch vorsichtiges Glühen im Wasserstoffstrome (im Rose'schen Tiegel oder im Porcellanschiffchen in der Glasröhre) in Molybdändisulfid, MoS_2, über. Das Glühen darf nicht zu stark und nicht zu lange geschehen, weil sonst das Schwefelmolybdän zum Theil zu Metall reducirt wird. Um letzteres zu vermeiden, empfiehlt es sich auch, keinen absolut trockenen Wasserstoff zu verwenden.

Die Ausfällung des Molybdäns durch Schwefelwasserstoff findet in vollständiger Weise statt, wenn man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung unter Druck erhitzt. Man benutzt zu diesem Zweck eine Druckflasche, d. i. eine starkwandige Flasche von ca. 1 Liter Inhalt, welche mit sorgfältig eingeschliffenem Glasstopfen versehen ist. Das Verfahren, welches für denjenigen, der regelmässige Molybdän-

fällungen auszuführen hat, von Vortheil ist, besteht darin, dass man die etwa 250 ccm betragende angesäuerte Lösung in der Flasche mit Schwefelwasserstoff sättigt, das Volumen mit Wasser, welches vorher mit dem Gase gesättigt wurde, auf ca. 500 ccm bringt, und die verschlossene Flasche etwa drei Stunden im langsam zum Sieden gebrachten Wasserbade erhitzt[1]).

Anstatt, wie oben angegeben, das mit Schwefel gemengte Molybdänsulfid auf gewogenem Filter zu sammeln und als Disulfid zu wägen, kann man dasselbe auch in Molybdäntrioxyd verwandeln. Zu dem Ende wäscht man den aus der Lösung des Sulfosalzes durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag zunächst mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser, und dann mit etwas Alkohol enthaltendem Wasser aus, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr zeigt, bringt Filter und Niederschlag in feuchtem Zustande in einen gewogenen Porcellantiegel und trocknet bei annähernd 100°. Der bedeckte Tiegel wird vorsichtig erhitzt, bis keine Kohlenwasserstoffgase mehr entweichen, wobei das Trisulfid in Disulfid übergeht. Dann wird bei geöffnetem Tiegel zunächst die an der Tiegelwandung haftende Kohle bei möglichst niederer Temperatur (um kein Molybdäntrioxyd zu verflüchtigen) weggebrannt, und darauf unter langsamer Steigerung der Temperatur alles Sulfid in gelblich gefärbtes Trioxyd verwandelt. Sobald kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, lässt man erkalten, löst den Rückstand in Ammoniak, filtrirt zurückgebliebene Kohlentheilchen ab, verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand gelinde, bis alles Ammoniak entwichen und das Trioxyd gleichmässig gelb gefärbt ist. Man wägt es im bedeckten Tiegel[2]).

v. d. Pfordten[3]) empfiehlt für einfache analytische Zwecke das Sulfid durch Glühen in Wasserstoff in Metall zu verwandeln und in folgender Weise zu verfahren. Man bringt den bei beliebiger Temperatur getrockneten Niederschlag möglichst vollständig in einen Rose'schen Tiegel (in einem solchen aus Platin geht die Reduction bedeutend schneller vor sich, aber das Platin wird mit der Zeit brüchig), verascht das Filter am Platindraht und glüht mittelst des Gasgebläses die Masse in einem Strome von reinem und trockenem Wasserstoff. Das Aus-

[1]) Die beim Arbeiten mit Druckflaschen zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln fasst Friedheim (Leitf. f. d. quant. chem. Anal., 1897) in folgenden Punkten zusammen: 1. Die sorgfältig zugebundene Flasche wird — mit einem Bleiring beschwert — an einem Stativ so aufgehängt, dass sie den Boden des Wasserbades nicht berührt und bis zum Halse in das Wasser eintaucht. 2. Das Wasserbad wird langsam zum Sieden erhitzt. 3. Verdampftes Wasser wird durch siedendes Wasser ersetzt in der Weise, dass letzteres nicht direct auf die Flasche gegossen wird. 4. Ist der Versuch beendet, so lässt man das Wasserbad erkalten und entnimmt demselben erst dann die Flasche. 5. Das Arbeiten mit Druckgefässen wird in einem besonderen Arbeitsraume vorgenommen. — [2]) Friedheim u. Euler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2061 (1895). — [3]) Ibid. 17, 734 (1884).

löschen der Wasserstoffflamme bewirkt man am besten durch Anblasen des Tiegels mit Luft aus dem Gebläse bei ununterbrochenem Wasserstoffstrome.

Nach Taggart und Smith[1]) lässt sich Molybdänsulfid durch vorsichtiges Verglühen mit wasserfreier Oxalsäure leicht und schnell in Molybdäntrioxyd verwandeln und als solches wägen.

Molybdänsäure und Substanzen, welche neben dieser nur flüchtige Bestandtheile enthalten (z. B. Ammoniummolybdat), kann man auch im Wasserstoffstrome durch starkes Erhitzen (im Rose'schen Tiegel) über dem Gebläse zu metallischem Molybdän reduciren. Man erwärmt das Salz zuerst in einem Luftbade auf 170°. Ein halbstündiges Glühen ist nöthig, um ca. 0,2 g Metall zu reduciren.

Maassanalytische Bestimmung des Molybdäns.

Seubert und Pollard[2]) wenden die acidimetrische Methode auf die Bestimmung der Molybdänsäure und einiger ihrer häufiger vorkommenden Verbindungen an, eine Methode, deren Grundlage von Hundeshagen angegeben wurde[3]). Bei der Schwerlöslichkeit der Molybdänsäure bezw. des Molybdäntrioxyds kann die Titrirung nicht auf directem Wege mit Normalalkali geschehen, sondern die Anwendung der Restmethode wird hier nöthig, d. h. die Molybdänsäure wird in einem Ueberschuss des titrirten Alkalis gelöst und dieser nach erfolgter Auflösung zurückgemessen, wobei man folgendermaassen verfährt.

Die abgewogene Substanz wird in einem Becherglase mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Halbnormal-Natronlauge zusammengebracht und das bedeckte Glas erhitzt, bis alles gelöst ist. Nach Zufügen einer sehr verdünnten Lösung von Phenolphtaleïn wird mit Halbnormal-Salzsäure auf Farblos zurücktitrirt.

Während bei dem Molybdäntrioxyd, MoO_3, und dem Molybdänsäurehydrat, $H_2MoO_4 . H_2O$ (den aus der „Molybdänlösung" auskrystallisirenden Krusten) das verbrauchte Alkali dem ganzen Molybdänsäuregehalte entspricht, werden bei der Titrirung der Polymolybdate nur die über das normale Salz hinausgehenden Mengen an Molybdänsäure bestimmt. So setzt sich z. B. das Molybdänsäureanhydrid (MoO_3) und auch die Molybdänsäure, um, nach der Gleichung

$$MoO_3 + 2\,NaOH = Na_2MoO_4 + H_2O,$$

das Kaliumtrimolybdat dagegen nach folgendem Schema:

$$K_2Mo_3O_{10} + 4\,NaOH = K_2MoO_4 + 2\,Na_2MoO_4 + 2\,H_2O.$$

Beim Molybdänoxychlorid, MoO_2Cl_2, ist die Hälfte des verbrauchten Natrons auf Chlor, die andere Hälfte auf Molybdändioxyd zu berechnen:

$$MoO_2Cl_2 + 4\,NaOH = Na_2MoO_4 + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 18, 1053 (1896). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 296 (1895). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 141 (1889) und Chem.-Ztg. 18, 547 (1894).

Beim Ammoniummolybdat aber entspricht die Natronmenge der ganzen vorhandenen Menge an Molybdäntrioxyd, weil hier das Ammoniak durch Kochen vollständig ausgetrieben werden muss, ehe mit Säure zurücktitrirt wird:

$$(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} . 4 H_2 O + 14 NaOH = 7 Na_2 MoO_4 + 6 NH_3 + 14 H_2 O.$$

Titrirung der Molybdänsäure nach Pisani[1]). Die Methode beruht auf der Reduction der Molybdänsäure durch Zink in saurer Lösung zu Molybdänsesquioxyd und auf der Oxydation des letzteren durch Kaliumpermanganat zu Molybdänsäure:

$$5 Mo_2O_3 + 6 KMnO_4 + 18 HCl = 10 MoO_3 + 6 MnCl_2 + 6 KCl + 9 H_2O.$$

v. d. Pfordten[2]) hat das Verfahren zu einer sicheren volumetrischen Bestimmungsmethode der Molybdänsäure ausgestaltet. Er fand, dass die Reduction am schnellsten und vollständig in Gegenwart von überschüssiger concentrirter Salzsäure vor sich geht, und dass das Endproduct derselben ein Oxyd von der Formel $Mo_5 O_7$ ist, also weniger Sauerstoff enthält als das Sesquioxyd. Dasselbe oxydirt sich aber sehr leicht zu $Mo_2 O_3$, so dass, weil Reduction und Titration bei Zutritt der Luft vorgenommen werden, letzteres den Berechnungen zu Grunde zu legen ist. Der Zersetzung des Chamäleons durch die Salzsäure wird nach Kessler und Zimmermann durch Zusatz von Manganosulfat vorgebeugt.

Die Ausführung der Methode geschieht wie folgt. Das in wenig Wasser gelöste Salz wird mit ungefähr 60 ccm 27 proc. Salzsäure versetzt; in die Lösung bringt man 8 bis 10 g Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist (vergl. bei „Zink"). Ist die Farbe der Lösung gelb geworden (Erwärmen ist oft unnöthig), so kühlt man ab, bevor alles Zink gelöst ist, spült die Lösung in eine Porcellanschale, in welcher sich Wasser, verdünnte Schwefelsäure (7½ Proc.) und ca. 20 ccm Manganosulfatlösung (200 g krystallisirtes Salz im Liter) befinden, und setzt aus einer Pipette sofort eine grössere Anzahl Cubikcentimeter Permanganat hinzu. Darauf titrirt man, zuletzt unter starkem Umrühren, bis zum Eintritt einer Rosafärbung.

Drückt man den Wirkungswerth des Chamäleons in Gramm disponiblem Sauerstoff pro Cubikcentimeter Lösung aus, so ergiebt sich aus der Gleichung $Mo_2 O_3 + 3 O = 2 Mo O_3$, dass 1 g verbrauchter Sauerstoff 6 g $Mo O_3$ entspricht.

Jodometrische Bestimmung der Molybdänsäure nach Friedheim und Euler[3]). Während die S. 213 angegebene acidimetrische Methode nur für solche Molybdate ohne weiteres anwendbar ist, deren normale Salze in Wasser löslich sind, d. h. für diejenigen der Alkalimetalle, ist das im Folgenden beschriebene Verfahren, dessen

---

[1]) Compt. rend. 59, 301 (1864). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1925 (1882). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2064 (1895).

Princip von Mauro und Danesi herrührt, einer allgemeineren Anwendung fähig. Es beruht auf der Reduction des Molybdäntrioxyds durch Jodwasserstoff, nach der Gleichung:

$$MoO_3 + 2HJ = MoO_2J + J + H_2O$$
$$(\text{oder } 2MoO_3 + 2HJ = Mo_2O_5 + J_2 + H_2O)$$

und der Titrirung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. Auf Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wirkt das Molybdäntrioxyd nicht ein.

Die Reduction wird im Bunsen'schen Apparate durch Destilliren der Substanz mit Jodkalium und Salzsäure vorgenommen. Das Erhitzen muss so langsam geschehen, dass sich keine Dämpfe von Jodwasserstoffsäure entwickeln, bevor die Luft aus dem Siedekolben und der Ableitungsröhre durch die Joddämpfe verdrängt ist, weil sich sonst durch theilweise Zersetzung des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff Jod ausscheidet, welches nicht von dem Reductionsprocess herstammt.

Fig. 19.

0,2 bis 0,3 g des Molybdats werden im Zersetzungskolben des Bunsen'schen Apparates, oder besser des in Fig. 19 abgebildeten Apparates von Finkener[1]), mit ca. 0,5 bis 0,75 g Jodkalium und so viel Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,12 versetzt, dass etwa zwei Drittel des Kolbens gefüllt sind. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, wird äusserst langsam erwärmt und erst dann zum Sieden erhitzt, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen möglichst angefüllt ist und eben die Gefahr des Zurücksteigens eintritt. Sind alle Joddämpfe ausgetrieben und ist die Farbe der rückständigen Lösung hellgrün geworden, so wird die Destillation unterbrochen und das im Jodkalium der Vorlage gelöste Jod titrirt.

Die Methode eignet sich zur Analyse complicirt zusammengesetzter Verbindungen, z. B. von Silicomolybdaten, bei welchen man in einer Probe den Molybdängehalt bestimmen kann, während man in einer anderen, nach dem Verjagen des Molybdäns in einem Strome von

---

[1]) Finkener hat den Apparat von Fresenius in der Art modificirt, dass Kolben und Ableitungsröhre durch eine Einschliffstelle mit einander verbunden und mittelst einer Spiralfeder zusammengehalten werden.

Chlorwasserstoff, Kieselsäure und Alkali ermittelt. In Phosphormolybdaten lässt sich in einer Menge das Molybdän jodometrisch, in einer anderen die Gesammtmenge an Säure acidimetrisch nach S. 213, und in einer dritten Probe der Wassergehalt bestimmen.

Gooch und Fairbanks[1]) haben die vorstehende Methode insofern abgeändert, als sie die Destillation im Kohlensäurestrome ausführen und dadurch die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft verhindern. Auch halten sie es für gut, die Flüssigkeit nur bis zu einer gewissen Concentration abzudestilliren, weil bei stärkerem Eindampfen die Molybdänsäure Neigung zu weiter gehender Reduction zeigt.

Fig. 20.

Beim Verdampfen eines ursprünglichen Volumens von 40 ccm auf 25 ccm ist alles Jod ausgetrieben und die Reduction bis zur theoretischen Oxydationsstufe vorgeschritten.

Fig. 20 stellt den von den Genannten angewandten Apparat dar, welcher nur mit directen Glasverbindungen versehen ist. Nach Beschickung der Vorlagen mit Jodkaliumlösung wird der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt, welche, um jede reducirende Verunreinigung zu entfernen, durch eine Lösung von Jod in Jodkalium gewaschen wurde. Man lässt das Molybdat, z. B. Ammoniummolybdat (0,1 bis 0,4 g), in 10 ccm ausgekochtem Wasser gelöst, durch den Hahntrichter in den Kolben fliessen und schliesst den Hahn, ehe alle Flüssigkeit durchgelaufen ist. In derselben Weise füllt man nach einander eine Lösung von 0,5 g Jodkalium in 10 ccm Wasser, und 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,2) ein. Bevor letztere ganz durchgeflossen ist, füllt man den Trichter mit Kohlensäure und stellt die Verbindung zwischen Trichter und Kohlensäureapparat her. Man destillirt bis auf 25 ccm ab, wobei die erste Vorlage mit Wasser gekühlt wird. Es ist von Wichtigkeit, dass die Menge des in den Destillirkolben gegebenen Jodkaliums die theoretisch erforderliche Menge um nicht mehr als 0,5 g übersteigt, weil sonst die Reduction der Molybdänsäure zu weit geht. Beträgt die Menge des Molybdäntrioxyds weniger als 0,3 g, so ist 0,5 g Jodkalium genügend.

---

[1]) Amer. Journ. of Science [4] 2, 156 (1896).

Zur Analyse des Molybdänglanzes oxydiren Jannasch und Wasowicz[1]) denselben im Sauerstoffstrome (vergl. Arsen, S. 139). Man glüht das fein gepulverte Mineral $1^1/_2$ Stunden lang im Platinschiffchen im trockenen Sauerstoffstrome, wobei die Temperatur nicht so hoch gesteigert werden darf, dass die gebildete Molybdänsäure sich verflüchtigt. Man erreicht dies dadurch, dass man die Kacheln des Verbrennungsofens nicht dicht zusammenschiebt. Die Schwefelsäure wird im Wasserstoffsuperoxyd der Vorlagen bestimmt, indem man die ca. 150 ccm betragende Lösung bis auf 100 ccm verdampft, mit 2 ccm Salzsäure ansäuert und mit Chlorbaryum fällt. Aus dem weisslichgrauen Rückstande im Schiffchen wird die Molybdänsäure mit Ammoniak ausgezogen. Der in Ammoniak unlösliche Theil enthält die Gangart, Eisenoxyd etc.

Molybdänglanz lässt sich nach v. d. Pfordten[2]) durch Wasserstoff zu Metall reduciren. Erhitzt man ca. 0,4 g des feingebeutelten Minerals in einem Platintiegel mit dem stärksten Feuer des Gasgebläses in raschem Wasserstoffstrome, wobei man nach jedesmaliger Wägung die Masse umrührt, so erreicht man nach etwa drei Stunden Gewichtsconstanz, und der Gewichtsverlust ergiebt den Schwefelgehalt.

Das Mineral kann auch durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel aufgeschlossen werden. Aus dem wässerigen Auszuge der Schmelze fällen Säuren das Molybdänsulfid aus.

Die quantitative Trennung des Molybdäns von den Metallen der Kupfergruppe wird durch Digeriren der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung mit Schwefelammonium bewirkt. Aus der filtrirten Lösung scheidet man das Molybdäntrisulfid durch eine Säure ab.

Von Silber, Blei, Kupfer, Gold, Eisen, Kobalt, Nickel und Zink, mit denen das Metall in den Ofensauen zusammen vorkommt, kann es durch Erhitzen im Chlorstrome getrennt und in dem Wasser der Vorlage aufgefangen werden. Ein Theil des Eisenchlorids geht mit über und lässt sich vom Molybdän durch Schwefelammonium trennen.

Bei der Analyse des Gelbbleierzes (Bleimolybdat) wird das Molybdän durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel in Sulfid übergeführt und aus dem wässerigen Auszuge der Schmelze durch Säure gefällt.

Das feingepulverte Mineral kann nach Friedheim[3]) auch durch verdünnte Salpetersäure zersetzt werden. Man verdünnt die Lösung, neutralisirt sie annähernd mit Ammoniak und digerirt sie auf Zusatz von gelbem Schwefelammonium längere Zeit auf dem Wasserbade, wonach man in der vom Bleisulfid abfiltrirten Lösung das Molybdänsulfid mit Säure fällt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 94 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 732 (1884). — [3]) Leitf. f. d. quant. chem. Anal. 1897, S. 326.

Trennung des Molybdäns von Arsen nach Friedheim und Michaelis[1]. Dieselben wenden das S. 127 beschriebene Verfahren von E. Fischer zur Abdestillirung des Arsens mit der Modification an, dass sie das Ferrochlorid durch Methylalkohol ersetzen, wodurch die unbequeme und ungenaue Trennung des Molybdäns von der grossen Menge Eisen im Rückstande vermieden wird. Es bleibt dabei höchstens etwas aus dem Alkohol stammende Kohle zurück, welche leicht abzufiltriren oder fortzuglühen ist. Was das Verhalten der Arsensäure bei der Destillation mit Methylalkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, anlangt, so glauben Friedheim und Michaelis aus der Thatsache, dass das nicht mit Wasser versetzte Destillat durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, schliessen zu können, dass das Arsentrioxyd in der Form seines Esters übergeht. Da das Arsen aber bei der ersten Destillation nicht vollständig übergeht, so ist eine Wiederholung derselben nach Zusatz von neuen Quantitäten Methylalkohol in allen Fällen erforderlich. Der von den Genannten benutzte Apparat besteht aus einem Rundkolben von 250 ccm, auf welchen das obere Ende des Kühlrohres in Form einer Kappe aufgeschliffen ist. Durch letztere geht, ebenfalls eingeschliffen, das Rohr eines Hahntrichters bis fast auf den Boden des Kolbens. An das untere Ende des Kühlrohres schliesst sich mittelst Schliffes ein Rohr, welches bis in die Mitte eines als Vorlage dienenden Kolbens von $^3/_4$ Liter Inhalt hineinreicht, und welches auch in die Mündung dieses Kolbens eingeschliffen ist. Seitlich am Kolbenhalse befindet sich noch eine Schliffverbindung für eine Dreikugelvorlage. Die Destillation leitet man in folgender Weise. Man bringt die, Arsensäure und Molybdänsäure enthaltende Substanz in den Destillirkolben und fügt 50 ccm Methylalkohol und 20 ccm Wasser hinzu. Die Vorlage wird mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure, und das Kugelrohr mit Wasser beschickt. Dann sättigt man den Alkohol mit Chlorwasserstoffgas und kühlt während dieser Operation den Destillirkolben mit Wasser, weil sonst, infolge der heftigen Absorption der Alkohol ins Sieden geräth. Der Gasstrom muss anfangs recht stark sein, um das Zurücksteigen des Alkohols zu vermeiden. Nach vollständiger Sättigung wird aus einem Wasserbade abdestillirt und dabei ein ganz schwacher Chlorwasserstoffstrom unterhalten. Man destillirt bis auf 5 bis 10 ccm ab, giebt, nach Abkühlung des Kolbens, 30 bis 40 ccm Methylalkohol hinzu und verfährt wie vorhin. Nach vier- bis fünfmaliger Wiederholung ist alles Arsen übergetrieben. Der Zusatz von Wasser zum Methylalkohol ist erforderlich, weil sonst ein Theil des Molybdäns mit übergeht.

Den Rückstand spült man aus dem Destillirkolben mittelst Salpetersäure in eine Porcellanschale und verdampft zur Trockne. Waren ausser Arsensäure und Molybdänsäure keine fixen Bestand-

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1414 (1895).

theile zugegen, so kann man den Rückstand in Ammoniak lösen, etwa vorhandene Kohle abfiltriren und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale verdampfen, wonach man den Rückstand durch gelindes Erhitzen (nicht bis zur Rothgluth) in Molybdäntrioxyd überführt, welches gewogen wird. Den vereinigten Inhalt der Vorlagen bringt man in eine Schale und spült die Vorlagen mit Wasser nach, wobei wegen ziemlich heftiger Gasentwickelung die Schale bedeckt werden muss. Man fügt 20 bis 30 ccm Salpetersäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade bei bedeckter Schale, bis die Chlorentwickelung nachgelassen hat, dampft dann auf 100 ccm ein und fügt ca. 25 ccm Salpetersäure hinzu. Nach völligem Eindampfen wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Magnesiamischung gefällt.

Man kann Molybdänsäure und Arsensäure auch in der Weise von einander trennen, dass man die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung mit Magnesiamischung fällt, den molybdänsäurehaltigen Niederschlag nach 48stündigem Stehen filtrirt, in Salpetersäure löst, mit Ammoniak wieder fällt und durch Glühen in Magnesiumpyroarsenat verwandelt.

In den vereinigten Filtraten wird das Molybdän durch gelbes Schwefelammonium in das Sulfosalz übergeführt und durch Säuren als Sulfid gefällt.

Zur Bestimmung des Molybdäns im metallischen Zinn digerirt man das Zinn mit Eisenchlorid, wie bei Zinn, S. 186, angegeben wurde. Das Molybdän bleibt in Form von Molybdänsäure ungelöst zurück. Ist gleichzeitig Zinnoxydul vorhanden, so behandelt man den ausgewaschenen, noch feuchten Rückstand mit erwärmtem Ammoniak, filtrirt ab, wäscht das Zinnoxydul aus, welches, wie bei Zinn, S. 186, angegeben, weiter behandelt wird, und verdampft die ammoniakalische Lösung im tarirten Porcellantiegel. Durch schwaches Glühen wird der Rückstand in Molybdäntrioxyd übergeführt, welches gewogen wird.

Aus den Lösungen ihrer Alkalisalze scheidet man die Molybdänsäure als molybdänsaures Quecksilberoxydul ab. Die neutrale, oder, wenn nöthig, mit Salpetersäure neutralisirte Lösung wird mit einer neutralen Lösung von Mercuronitrat (s. die Bereitung derselben, S. 224) im Ueberschuss versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird der gelbe, krystallinische Niederschlag abfiltrirt, mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Man trennt ihn so viel als möglich vom Filter, wäscht letzteres mit Salpetersäure aus und verdampft die Lösung im Rose'schen Tiegel. Dann fügt man die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und glüht im Wasserstoffstrome (S. 212).

Wolfram.

Qualitativer Nachweis.

Das Wolfram kommt in der Natur als Wolframsäure oder deren Salze vor und bietet sich in dieser Form auch in der Analyse dar, sei es, dass man die Substanzen mit Salpetersäure, Königswasser oder durch Schmelzen mit Alkalien, eventuell unter Zusatz von Salpeter behandelt.

Das Wolframtrioxyd, WoO_3, ist in Wasser und Säuren unlöslich, in Ammoniak und den fixen Alkalien leicht löslich. Aus diesen Lösungen der gewöhnlichen Wolframate scheiden Säuren, in genügender Menge zugesetzt, die Wolframsäure als weissen, beim Kochen gelb werdenden, im Ueberschuss der Säure unlöslichen Niederschlag ab (Unterschied von der Molybdänsäure). Der weisse Niederschlag besteht aus $H_2WoO_4 + H_2O$, der gelbe ist H_2WoO_4.

Die Metawolframate, welche durch langes Kochen der gewöhnlichen Wolframate mit einem Ueberschuss von Wolframsäure gebildet werden, werden durch Säuren nicht gefällt. Diese Umwandlung vollzieht sich leicht bei Gegenwart von Phosphorsäure, weshalb phosphorsäurehaltige Lösungen der Wolframate mit Säuren keinen Niederschlag geben. Auch durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure zu einer kochenden Lösung eines Wolframats wird Metawolframat gebildet, so dass also durch weiteren Säurezusatz keine Fällung entsteht. Durch andauerndes Kochen mit Salzsäure wird die Metasäure wieder in die gewöhnliche, fällbare Modification verwandelt.

Ferrosulfat fällt einen braunen Niederschlag von Wolframdioxyd, WoO_2. Die Flüssigkeit wird auf Zusatz einer Säure nicht blau gefärbt (Unterschied von Molybdänsäure).

Schwefelwasserstoff fällt die sauren Lösungen nicht oder nur spurenweise.

Schwefelammonium fällt ebenfalls nicht; das in Lösung bleibende Sulfosalz wird aber auf Zusatz einer Säure zersetzt, unter Ausscheidung von braunem Wolframtrisulfid, WoS_3, löslich in Schwefelalkalien.

Zink oder Zinn in Gegenwart von Schwefel- oder Salzsäure, schweflige Säure etc. färben die Lösungen der Wolframate (wie die der Molybdate) infolge Reduction der Säure zu Oxyd intensiv blau. Die

Farbe geht allmählich in Rothbraun über und die Lösung enthält alsdann alles Wolfram als Dioxyd.

Versetzt man die Lösung eines Wolframats mit Zinnchlorür, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen blau wird (sehr empfindliche Reaction).

Nach Defacqz[1]) lässt sich durch die blaue Färbung, welche Zink und Salzsäure mit Wolframsäure geben, kaum 0,001 g der letzteren nachweisen. Dagegen lässt sich die Gegenwart von $^1/_{400}$ bis $^1/_{500}$ mg durch folgendes Verfahren erkennen. Man mischt die Wolframsäure mit dem vier- bis fünffachen Gewicht Kaliumhydrosulfat und einigen Tropfen Schwefelsäure und erhitzt mässig, wobei sie sich auflöst. Dann fügt man noch so viel Schwefelsäure hinzu, dass die Masse beim Abkühlen nicht erstarrt. Versetzt man einen Tropfen dieser Lösung mit einem Tropfen Phenol, so entsteht eine schön rothe, mit Hydrochinon eine violette oder, bei Spuren von Wolfram, eine Rosafärbung.

Die Phosphorsalzperle färbt sich durch Wolframsäure in der Reductionsflamme blau, auf Zusatz von etwas Eisenvitriol blutroth.

Qualitative Trennung des Wolframs.

Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure fällt die Wolframsäure gleichzeitig mit etwa vorhandenem Silber, Quecksilberoxydul (Blei) zum Theil aus, und kann das Wolfram von diesen Metallen durch Behandeln mit Schwefelammonium getrennt werden. Man kann auch Chlorsilber und Wolframsäure durch Ammoniak ausziehen und in dieser Lösung die beiden Metalle durch Schwefelammonium trennen.

Nach dem oben erwähnten Verhalten der Wolframsäure gegen Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällt das Wolfram nicht mit den Sulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe aus. Da das Sulfid in Schwefelammonium löslich ist, so findet man es in dem vom Niederschlage der Schwefelammoniumgruppe getrennten Filtrate, indem man dasselbe mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird das Schwefelwolfram zu Wolframsäure oxydirt. Man führt dieselbe durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in Natriumwolframat über und prüft mit Zinnchlorür. Ist die Menge der Wolframsäure sehr gering, so prüft man gegen die Phosphorsalzperle.

Um Wolfram neben Zinn, mit welchem es häufig zusammen vorkommt, nachzuweisen, mengt man das Gemisch beider Säuren mit dem doppelten Gewicht an Zinkstaub und glüht im bedeckten Porcellantiegel etwa eine Viertelstunde lang. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure so lange erwärmt, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr sichtbar ist. Durch Zusatz kleiner Mengen von Kaliumchlorat oxydirt sich das Wolframoxyd zu Wolframsäure, welche als gelber Niederschlag ausgeschieden wird. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt

---

[1]) Compt. rend. **123**, 308 (1896).

nach 24 Stunden ab und wäscht die Wolframsäure mit verdünnter Salpetersäure aus. Aus dem Filtrat entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen und weist das Zinn in der salzsauren Lösung des Rückstandes nach (s. die quantitative Trennung).

Wolfram und Molybdän lassen sich trennen, indem man die Schwefelmetalle mit Salpetersäure erhitzt, wobei Wolframsäure zurückbleibt und Molybdänsäure sich löst.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Wolframs.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Wolframs bietet wegen der Feuerbeständigkeit des Wolframtrioxyds weit weniger Schwierigkeiten als die des Molybdäns; sie geschieht durch Glühen der Wolframsäure und Wägen des dadurch gebildeten Wolframtrioxyds, WoO_3. Wolframsaures Ammonium und wolframsaures Quecksilberoxydul werden durch directes Glühen an der Luft in Trioxyd verwandelt. Muss die Wolframsäure vorher aus einem löslichen Wolframat abgeschieden werden, so kann dieses entweder durch Ausfällen mit einer Säure oder mit Quecksilberoxydulnitrat bewirkt werden. Zur Abscheidung der Wolframsäure als solche versetzt man die Substanz oder die alkalische oder neutrale Lösung derselben mit überschüssiger verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand noch einige Zeit bei etwa 120°, wodurch die Wolframsäure in Säuren gänzlich unlöslich wird. Am besten verdampft man mehrmals auf Zusatz kleiner Mengen der zum Fällen benutzten Säure. Dann bringt man den Niederschlag mit etwas Säure enthaltendem Wasser aufs Filter und wäscht aus. Nach dem Trocknen empfiehlt es sich, das vom Niederschlage möglichst befreite Filter, zur Verhinderung einer Reduction durch die Filterkohle, mit Ammoniumnitrat zu befeuchten, am Platindraht zu trocknen und zu verbrennen. Ist das geglühte Wolframtrioxyd nicht rein gelb, so befeuchtet man es mit einigen Tropfen Salpetersäure und wiederholt das Glühen im offenen Tiegel. Die kleinste Beimengung von Natriumsalz verleiht dem Rückstand eine grünliche Färbung.

Zur Abscheidung der Wolframsäure als Mercurowolframat versetzt man die Lösung, wenn sie alkalisch ist, zunächst mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, und fügt zu der concentrirten Lösung einen Ueberschuss von Mercuronitratlösung hinzu. Dann versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, bis der Niederschlag eine braune Farbe annimmt, und lässt absitzen. Der mit verdünnter Mercuronitratlösung gewaschene Niederschlag wird getrocknet und durch Glühen in Wolframtrioxyd verwandelt.

Nach v. d. Pfordten[1]) ist der Zusatz von Ammoniak nicht nöthig, wenn man die völlig neutralisirte, von Kohlensäure befreite, kalte con-

[1]) Ann. Chem. 222, 152 (1883).

centrirte Lösung mit einer concentrirten Lösung von Mercuronitrat im Ueberschuss versetzt und stark umrührt, wobei der voluminöse Niederschlag sich bald zusammenballt und wasserklar absetzt.

Trennung des Wolframs.

Handelt es sich um die Analyse von durch Säuren leicht zersetzbaren Salzen oder Mineralien, so wird man die Wolframsäure, wie vorhin beschrieben, durch Säuren abscheiden. Sind die Verbindungen durch Säuren nicht zersetzbar, so schliesst man sie durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge von Kalium-Natriumcarbonat auf. Die wässerige Lösung der Schmelze enthält das Wolfram als Alkaliwolframat, die übrigen Metalle bleiben ungelöst zurück. Aus der Lösung wird, wie S. 222 angegeben, die Wolframsäure als Mercurosalz gefällt.

Trennung der Wolframsäure von der Arsensäure.

Die Trennung und directe Bestimmung dieser beiden Körper gehört zu den schwierigsten Operationen der Analyse. Kehrmann[1]) empfiehlt eine Methode, deren er sich auch zur Trennung der Wolframsäure von der Phosphorsäure bedient. $1^1/_2$ bis 2 g der Substanz werden mit zweimal so viel Aetznatron, als zum Binden der beiden Säuren erforderlich ist, und einer zur Lösung hinreichenden Menge Wasser in einer bedeckten Porcellan- oder Silberschale eine halbe Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man die Lösung in einem Becherglase mit doppelt so viel Chlorammonium, als zur Bindung des vorhandenen Alkalis an Chlor nöthig ist, darauf mit einem Viertel ihres Volumens Ammoniak und fällt mit Magnesiamixtur.

Nach 12 stündigem Stehen wird der Ammonium-Magnesiumarsenatniederschlag mit verdünntem Ammoniak, dem man etwas Ammoniumnitrat zugesetzt hat, gewaschen und bei 110^0 getrocknet. Man wiederholt die Fällung, am besten mehrere Male.

Aus dem Filtrate verjagt man das freie Ammoniak und scheidet die Wolframsäure durch wenigstens viermaliges Eindampfen mit concentrirter Salzsäure ab. Die vielen Magnesiumsalze wirken hierbei sehr störend. Man wäscht die Wolframsäure mit Wasser, dem man etwas Salpetersäure und Ammoniumnitrat zugesetzt hat, durch Decantation und auf dem Filter aus und glüht sie bei dunkler Rothgluth bis zur Gewichtsconstanz.

Bei der Destillation mit Methylalkohol (s. Molybdän, S. 218 und Vanadin, S. 236) erhielten Friedheim und Michaelis[2]) kein günstiges Resultat, da ein Theil des Arsens hartnäckig vom Wolfram festgehalten wird. Die Genannten benutzten mit Erfolg ein indirectes Verfahren,

[1]) Ann. Chem. 245, 56 (1888); Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1813 (1887). — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1420 (1895).

welches sich auf die von Gibbs [1]) angegebene Bestimmung der Wolframsäure stützt, und darin besteht, in einer Probe das Gesammtgewicht der beiden Säuren, und in einer zweiten die Wolframsäure allein zu bestimmen. Die erstere Bestimmung geschieht in folgender Weise. Zu der auf dem Wasserbade erhitzten wässerigen Lösung des Arsenwolframates wird unter Umrühren eine frisch bereitete Lösung von reinem Mercuronitrat [2]) gesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und darauf die entstandene freie Salpetersäure durch in Wasser aufgeschlämmtes reines Quecksilberoxyd neutralisirt. Man erwärmt bei bedeckter Schale noch 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, lässt erkalten und wäscht den filtrirten Niederschlag mit Wasser, dem man etwas Mercuronitrat hinzugefügt hat, aus. Der Niederschlag wird möglichst vom Filter entfernt, der Rest in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Lösung im Platintiegel verdampft, während das Filter getrennt eingeäschert wird. Man bringt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, überschichtet, zur Bindung der Arsensäure, mit einer gewogenen Menge (15 bis 20 g) von wasserfreiem, normalem Natriumwolframat, füllt den Tiegel mit Wasser und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wodurch eine innige Durchdringung des Niederschlages mit dem Natriumwolframat erreicht wird. Den bedeckten Tiegel erhitzt man im Luftbade allmählich bis auf etwa 200°, steigert dann die Temperatur mittelst der einfachen Flamme bis zur Rothgluth und glüht schliesslich stark unter dem Abzuge. Nach etwa halbstündigem Glühen zeigt sich das Gewicht constant.

Zur Bestimmung der Wolframsäure allein wird der Niederschlag in derselben Weise hervorgebracht, gewaschen und getrocknet. Das Filter kann, ohne vorherige Behandlung mit Salpetersäure, direct verbrannt werden. Man kann sich auch zweckmässig des Gooch'schen Tiegels bedienen. Das Glühen erfolgt ohne Zusatz von Natriumwolframat.

Vom Antimon lässt sich Wolfram trennen, indem man den durch Behandlung mit Salpetersäure erhaltenen Rückstand nach dem Verdampfen mit weinsäurehaltiger Salpetersäure auszieht, um alles Antimon in Lösung zu bringen.

Trennung des Wolframs von Zinn.

Die Bestimmung des Wolframs im metallischen Zinn geschieht genau in derselben Weise wie die des Molybdäns (s. Molybdän

[1]) Proceedings of the Americ. Academy 16, 134. — [2]) Das Salz wird so oft aus Wasser von 60° unter Zusatz von wenig Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) umkrystallisirt, bis 2 bis 3 g beim Verglühen im Platintiegel keinen Rückstand hinterlassen. Zur Bereitung der Lösung feuchtet man das gepulverte Salz mit ein oder zwei Tropfen Salpetersäure an und bringt es mit Wasser von ca. 60° in concentrirte Lösung (Friedheim).

S. 219), wobei nach dem Verdampfen der ammoniakalischen Lösung eventuell Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd zusammen zurückbleiben.

Aus einem Gemenge von Zinnoxyd und Wolframtrioxyd lässt sich das Zinn durch wiederholtes Glühen mit Chlorammonium verflüchtigen, wobei Wolframtrioxyd zurückbleibt. Eine andere Trennungsmethode ist S. 229 angegeben. Anstatt wie dort das Zinn zu bestimmen, kann man auch aus der Lösung der Cyankaliumschmelze die Wolframsäure abscheiden.

Trennung der Wolframsäure von Zinnoxyd[1].

Glüht man ein Gemenge der beiden Säuren mit fein vertheiltem Zink, so wird das Zinnoxyd zu einem Schwamm von metallischem Zinn, und die Wolframsäure zu blauem Wolframoxyd reducirt. Das Zinn wird in Salzsäure gelöst und das Wolframoxyd durch Zusatz von Kaliumchlorat zu unlöslicher Wolframsäure oxydirt. Das zur Reduction dienende Zink kann in dreierlei Form zur Verwendung kommen: zunächst als Zinkstaub, welcher am energischsten wirkt, aber wegen seiner Verunreinigung mit Eisen, Blei und Cadmium die Genauigkeit der Resultate beeinflussen kann, indem ein Bleigehalt das Gewicht der Wolframsäure, der Cadmiumgehalt aber den Gehalt an Zinn (bei directer Bestimmung s. unten) zu hoch finden lässt. Ein reineres Präparat ist das Zincum pulv. puriss., von dessen Reinheit man sich indess doch überzeugen soll, da Donath und Müller schon Zinn in demselben gefunden haben. Eine dritte Form von Zinkpulver stellt man sich durch Feilen von chemisch reinem Zink mittelst einer harten, sehr feinen Feile und Ausziehen des Eisens mit Hülfe eines Magnetes, bis keine Eisenreaction mehr zu erhalten ist, dar.

Hat man nun durch Oxydiren einer Legirung, z. B. einer wolframhaltigen Bronze, mit Salpetersäure ein Gemenge von Zinnoxyd und Wolframsäure erhalten, so wird dasselbe nach dem Glühen, mit dem doppelten Volumen Zinkpulver vermischt, in einen kleinen Porcellantiegel gebracht. Wendet man Zinkstaub an, so kann das Mischen im Porcellantiegel selbst vorgenommen werden, bei Zinkpulver und Feile muss die Mischung jedoch in einer Achatschale gut verrieben werden. Der bedeckte Tiegel wird eine Vierstelstunde stark geglüht. Nach dem Abkühlen bringt man den Inhalt in ein Becherglas, übergiesst mit Salzsäure (1 Thl. Säure, 2 Thle. Wasser), kocht, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet und alles Zinn gelöst ist, und lässt etwas abkühlen. Danach fügt man gepulvertes Kaliumchlorat in kleinen Mengen hinzu, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydirt ist und die (wahrscheinlich von fein suspendirtem Wolfram-

[1]) Donath und Müller, Monatsh. f. Chem. 8, 647 (1887).

oxyd) blau gefärbte Flüssigkeit gänzlich entfärbt ist. Man verdünnt mit mindestens dem anderthalbfachen Volumen Wasser und lässt 24 Stunden lang stehen. Dann wird abfiltrirt, die Wolframsäure zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser und zuletzt mit einer verdünnten heissen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen, da mit Wasser allein trübe Filtrate erhalten werden. Die resultirende Wolframsäure wird geglüht und das Wolframtrioxyd gewogen.

Will man das Zinn, anstatt durch Gewichtsdifferenz, was in den meisten Fällen genügt, direct bestimmen, so scheidet man dasselbe im Filtrate als Sulfid aus und führt es in Zinnoxyd über. Dieses ist jedoch nur dann statthaft, wenn man ein cadmiumfreies Reductionsmittel angewandt hat.

Bei Anwendung von reinem Reductionsmittel findet man den Wolframgehalt etwas zu niedrig, weil man, wegen der Flüchtigkeit des Zinnchlorids, die Flüssigkeit nicht ganz zur Trockne verdampfen kann, was zur vollständigen Abscheidung der Wolframsäure eigentlich nöthig wäre. Letzteres kann aber durch zweitägiges Stehenlassen der Flüssigkeit erreicht werden.

Trennung des Wolframs vom Molybdän.

Sollen beide Metalle getrennt bestimmt werden, so versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Weinsäure, dann mit Salzsäure und fällt das Molybdän durch Schwefelwasserstoff.

Die Wolframsäure bleibt im Filtrat und wird durch Verdampfen desselben und Glühen des Rückstandes erhalten.

Wolframbestimmung in wolframreichen Legirungen.

Um die Behandlung der Legirung mit Königswasser, welche oft fünf bis sechs Tage in Anspruch nimmt, abzukürzen, unterwirft Preusser [1]) das Material vorher einer Röstung, wobei das Wolfram vollständig zu Wolframsäure oxydirt, und wodurch die Behandlung mit Königswasser auf einige Stunden beschränkt wird. Nach diesem Verfahren lässt sich eine Wolframbestimmung in weniger als drei Tagen ausführen. Man verfährt in folgender Weise. 0,5 bis 1 g der im Stahlmörser zerstossenen, fein geriebenen und durch Leinwand gebeutelten Legirung werden in einem flachen Porcellanschälchen auf dem Bunsen'schen Brenner, Gebläse oder in der Muffel so lange erhitzt, bis die grünlichgelbe, von unvollständig oxydirtem Wolframoxyd herrührende Farbe in reines Gelb übergangen ist, was bei Anwendung des einfachen Brenners in einigen Stunden erreicht wird. Ein Verlust an Wolframsäure durch zu heftiges oder zu langes Glühen ist nicht zu befürchten.

Die meist stark aufgeblähte Masse wird in einer Porcellanschale einmal mit Königswasser, zum vollständigen Oxydiren von etwaigem

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 173 (1889).

Wolframoxyd, darauf mehrmals mit Salzsäure zur Trockne verdampft und schliesslich im Luftbade auf etwa 120° erhitzt. Man nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, lässt einige Stunden stehen und filtrirt den aus Kieselsäure und Wolframsäure bestehenden Niederschlag ab. Nach getrennter Veraschung des Filters wird der Niederschlag, mit der drei- bis vierfachen Menge von Natriumcarbonat gemischt, eine halbe Stunde auf dem Gebläse geglüht. Der wässerige Auszug der Schmelze wird filtrirt und etwa noch unaufgeschlossene Wolframsäure von neuem mit Soda geschmolzen. Im Filtrat wird die Wolframsäure mit Salzsäure gefällt und durch Abdampfen zur Trockne vollständig abgeschieden. Die wässerige Lösung des Rückstandes wird nach einigen Stunden mit Hülfe der Saugpumpe filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammoniumnitratlösung ausgewaschen.

Zur Trennung der Kieselsäure erwärmt man den Niederschlag sammt Filter mit Ammoniak, filtrirt in einen tarirten Porcellantiegel, verdampft, glüht und wägt das Wolframtrioxyd. Der durch die geringe Löslichkeit der Kieselsäure in Ammoniak entstehende kleine Fehler kann, da im Verhältniss viel Wolframsäure und wenig Kieselsäure vorhanden ist, vernachlässigt werden.

Enthält die Legirung Zinn, so röstet man das Metall, verdampft mit Königswasser zur Trockne, erhitzt auf 120°, nimmt mit verdünnter Säure auf und verfährt mit dem Rückstande genau nach der Methode von Donath und Müller, S. 225, unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Trennung von der Kieselsäure.

Bei dem vorhin beschriebenen Röstprocess greift das Wolfram die Platintiegel an, und in Porcellantiegeln lässt es Flecken zurück, durch welche die Genauigkeit beeinträchtigt wird.

Diesem Uebelstande hilft Ziegler[1]) dadurch ab, dass er das fein geriebene Material in im Platintiegel geschmolzenes, vorher entwässertes Ammoniumnitrat einträgt, und erhitzt, bis alles Ammoniumsalz verdampft ist. Hierdurch erleidet das Metall eine oberflächliche Oxydation und kann danach durch Rösten über dem Bunsenbrenner vollständig, und zwar in etwa $^3/_4$ Stunden, oxydirt werden, ohne den Tiegel zu beschädigen.

Nach demselben Verfahren schliesst Ziegler auch das metallische Wolfram auf, empfiehlt aber ausserdem eine Methode zum Aufschliessen von Wolfram und Ferrowolfram, welche auf dem Schmelzen mit Natronhydrat und Natriumnitrat beruht[2]). 0,5 g des fein gebeutelten Materials wird mit 6 g Aetznatron und 3 g Natriumnitrat in einem Silbertiegel von ca. 50 ccm Inhalt (und 45 bis 46 g Gewicht) geschmolzen. Das Erhitzen geschieht allmählich mit der russenden Flamme des Bunsenbrenners und dauert etwa eine halbe Stunde. Die wässerige Lösung der Schmelze wird in eine Porcellanschale filtrirt,

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 1060 (1889). — [2]) Dingl. polyt. Journ. 279, 163 (1891).

15*

mit Salpetersäure zur Trockne verdampft und bei 120° erhitzt. Man nimmt mit einer verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniumnitrat kalt auf und filtrirt. Man behandelt den gut ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter mit erwärmtem Ammoniak, verdampft die Lösung und glüht bis zur Gewichtsconstanz. Um die Kieselsäure in dem rückständigen Wolframtrioxyd zu bestimmen, behandelt man dasselbe mit Flusssäure, glüht und wägt wieder. Der Gewichtsverlust giebt die Kieselsäure an. Man prüft die concentrirten Filtrate mittelst Mercuronitrat in schwach saurer Lösung auf etwa in Lösung gebliebene Wolframsäure.

Der Schmelzrückstand, sowie die salpetersaure Lösung enthalten die übrigen Metalle (Eisen, Mangan), welche nach später zu beschreibenden Methoden zu bestimmen sind.

Ferrowolfram kann auch im fein gepulverten Zustande in Königswasser gelöst werden. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ammoniumnitratlösung aufgenommen.

Bestimmung des Wolframs in Roheisen, Stahl, Spiegeleisen, Ferromangan und Wolframstahl.

Die fein zertheilte Probe wird zweckmässig mit Hülfe von Brom gelöst, weil hierbei zunächst wenig Wolframsäure ausgeschieden wird und dementsprechend die Auflösung des Eisens rascher von statten geht. Man übergiesst das Eisen mit Wasser und fügt das Brom allmählich in kleinen Mengen hinzu. Nach erfolgter Zersetzung dampft man mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne, nimmt schliesslich den Rückstand mit dieser Säure auf und filtrirt Wolframsäure und Kieselsäure ab. Zur Trennung des noch vorhandenen Eisens schmelzt man dieselben mit Natriumcarbonat im Platintiegel, laugt mit Wasser aus und trennt das Eisenoxyd durch Filtration. Das Filtrat verdampft man mit Salpetersäure in der Porcellanschale zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, glüht und bestimmt die Summe von Wolframtrioxyd und Kieselsäure. Darauf schmelzt man mit dem fünffachen Gewicht an Kaliumhydrosulfat, bis keine Flocken von Wolframsäure in der Schmelze mehr sichtbar sind, extrahirt die erkaltete Masse mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat und bestimmt das Gewicht der rückständigen Kieselsäure, welches von dem Gesammtgewicht abgezogen wird. Die Differenz ist Wolframtrioxyd.

Wdowiszewski[1]) verfährt zur Aufschliessung der Ferrowolframate wie folgt. 0,5 bis 1 g des Wolframeisens wird mit ca. 6 g eines Gemisches von 2 Thln. Borax und 3 Thln. Kalium-Natriumcarbonat innig gemengt und im Platintiegel geschmolzen, bis die Masse homogen ist. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, und die vom

[1]) Stahl u. Eisen 15, 675 (1895).

Eisenoxyd abfiltrirte Lösung, welche wolfram-, chrom-, kiesel- und mangansaure Verbindungen enthalten kann, mit Salzsäure zwei- bis dreimal zur Trockne verdampft. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure bleiben Wolframsäure und Kieselsäure zurück, welche, wie schon mehrfach angegeben, getrennt werden (vergl. auch bei „Eisen").

Ueber die Bestimmung des Wolframs in Zinnschlacken s. unter Zinn S. 185.

Technische Bestimmung des Wolframits
nach Setlik [1]).

Von dem fein gepulverten, bei 110° getrockneten Mineral werden 3 bis 5 g mit der drei- bis vierfachen Menge Natriumcarbonat ungefähr zwei Stunden im Platintiegel geschmolzen. Die durch Auskochen der Schmelze mit Wasser erhaltene Lösung wird filtrirt und der Rückstand gewaschen, bis das Waschwasser sich mit Salzsäure nicht mehr trübt. Das heisse Filtrat giesst man in überschüssige Salzsäure und kocht eine halbe Stunde, wodurch der Niederschlag dichter wird. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantiren, nachher vollständig gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, wobei das mit Ammoniumnitrat befeuchtete Filter für sich verascht wird.

Der hauptsächlich aus Wolframsäure bestehende Niederschlag, welcher auch Zinnsäure und Kieselsäure enthalten kann, wird zur Entfernung der Kieselsäure im Luftbade mit ca. 4 ccm Fluorwasserstoffsäure behandelt, zur Trockne verdampft, geglüht und gewogen. Ist Zinn nicht vorhanden, so wird das gefundene Gewicht als Wolframtrioxyd berechnet. Im anderen Falle schmelzt man den gewogenen Niederschlag eine halbe Stunde lang mit Cyankalium, und zieht die Schmelze mit Wasser aus. Das metallische Zinn wird in Eisenoxydsulfat gelöst, mit Permanganat titrirt (vergl. S. 171), auf Zinnoxyd berechnet und vom Gewicht der Summe abgezogen.

Die titrimetrische Bestimmung des im Rückstande von dem Schmelzauszug verbliebenen Eisens und Mangans siehe bei Eisen.

Der Scheelit (Calciumwolframat mit kleinen Mengen Magnesium und Eisen) kann in derselben Weise aufgeschlossen werden wie der Wolframit. Er lässt sich aber auch durch Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure vollständig zersetzen. Beim letzteren Verfahren verdampft man die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120°, übergiesst mit verdünnter Salzsäure und bestimmt das rückständige Wolframtrioxyd, wie S. 222 angegeben.

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 1474 (1889).

Vanadin.

Qualitativer Nachweis und Trennung.

Die Vanadinverbindungen besitzen nur wenige charakteristische Reactionen. Die für die qualitative Analyse und auch für die Gewichtsbestimmung wichtigste Oxydationsstufe ist das Vanadinpentoxyd, in welches die niedrigen Oxyde durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser oder durch Glühen an der Luft, sowie durch Schmelzen mit Salpeter übergeführt werden. Es bildet sowohl mit Basen wie mit Säuren lösliche Verbindungen. Die salzsauren oder schwefelsauren Lösungen werden durch metallisches Zink unter Blaufärbung reducirt. Ebenso wirken schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere Reductionsmittel. Letzteres Gas fällt die sauren Lösungen nicht; Schwefelammonium bildet Schwefelvanadin, welches im Ueberschuss als Sulfosalz gelöst und aus der Lösung durch Säuren als brauner Niederschlag gefällt wird. Auf Grund dieses Verhaltens findet man daher beim gewöhnlichen Gang der Analyse das Vanadin, wie das Wolfram, im Filtrate von der Schwefelammoniumgruppe. Verdampft man das Schwefelvanadin mit Salpetersäure, so enthält der Rückstand Vanadinsäure; bringt man diese in die Phosphorsalzperle, so erhält man in der Oxydationsflamme ein farbloses, in der Reductionsflamme ein schön grünes Glas.

Eine angesäuerte Lösung eines Vanadats giebt mit Wasserstoffsuperoxyd eine rothe Färbung (Werther). Ein Ueberschuss des Reagens bewirkt theilweise Entfärbung (Weller).

Die wichtigste Reaction der Vanadinsäure bildet deren Verhalten gegen Chlorammonium. Sättigt man eine concentrirte, neutrale oder alkalische Lösung eines Vanadats, erhalten durch Lösen von Vanadinsäure in Kali- oder Natronlauge, oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, mit Chlorammonium, indem man dasselbe in fester Form in die Lösung einträgt, so scheidet sich alle Vanadinsäure in Form eines weissen, krystallinischen, in Salmiaklösung unlöslichen Niederschlages von Ammoniumvanadat aus.

War Wolframsäure neben Vanadinsäure zugegen, so scheidet man erstere im Filtrate durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure aus.

Zur Auffindung von Vanadin in Mineralien schmelzt Apjohn[1]) die fein gepulverte Substanz mit dem vierfachen Gewicht an Natrium-

[1]) Crookes, Select Methods, S. 133.

carbonat, lässt abkühlen, setzt eine kleine Menge Salpeter hinzu und erhitzt bis zur dunkeln Rothgluth. Der wässerige Auszug der geschmolzenen Masse wird zur Abscheidung der Kieselsäure mit Ammoniumcarbonat gekocht. Das Filtrat wird mit Salzsäure verdampft und in die saure Lösung des Rückstandes Schwefelwasserstoff eingeleitet, um die Metalle der Kupfergruppe zu fällen, falls solche vorhanden sind. Man filtrirt ab, versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen sehr concentrirten Ammoniaks, erwärmt und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung des Ammoniaks ein. Hierbei nimmt die Lösung, falls Vanadin zugegen ist, eine schöne, intensiv kirschrothe Färbung an. Man filtrirt, säuert die Lösung mit Salzsäure an, trocknet und glüht den aus Schwefelvanadin und Schwefel bestehenden Niederschlag. Durch Schmelzen des Glührückstandes mit Salpeter erhält man eine Lösung von Kaliumvanadat, aus welchem die Vanadinsäure, wie beschrieben, abgeschieden werden kann.

Den Nachweis des Vanadins im Basalt siehe bei Titan.

Lindemann[1]) schmelzt ca. 5 g der feingeriebenen Substanz mit der zwei- bis dreifachen Menge calcinirter Soda und ebensoviel Schwefelblumen im bedeckten Porcellantiegel, bis der überschüssige Schwefel entfernt ist, und zersetzt das Filtrat der Schmelze mit Schwefel- oder Salzsäure in geringem Ueberschuss. Besitzt der ausgeschiedene Schwefel eine bräunliche Färbung, so deutet dieses auf Vanadin. Man röstet den getrockneten Niederschlag im Porcellantiegel, erwärmt den Rückstand mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, oder schmelzt ihn mit etwas Soda und Salpeter, und säuert die Lösung dieser Schmelze schwach an. In beiden Fällen erhält man, wenn Vanadin zugegen war, mit Wasserstoffsuperoxyd die charakteristische Rothfärbung.

Gewichtsanalytische Bestimmung und Trennung des Vanadins.

Das Vanadin wird als Pentoxyd, V_2O_5, gewogen. Dasselbe ist feuerbeständig und bildet beim Glühen eine rostgelbe, geschmolzene Masse, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt, wobei die Farbe in Braunschwarz übergeht. Ammoniumvanadat wird durch vorsichtiges Glühen direct in Pentoxyd übergeführt; dabei nimmt der Rückstand zuerst eine braunschwarze Färbung an, welche von den durch die reducirende Wirkung des Ammoniaks gebildeten niederen Vanadinoxyden herrührt, die aber infolge von Oxydation an der Luft wieder in die rostgelbe übergeht. Das Filter wird, nachdem der Niederschlag möglichst von demselben entfernt wurde, nach dem Befeuchten mit Ammoniumnitrat am Platindraht eingeäschert; oder man verbrennt das Filter für sich und erwärmt die Asche mit etwas Salpetersäure.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 101 (1879).

Wenn das Vanadin durch Digeriren mit Schwefelammonium von den in letzterem unlöslichen Metallen getrennt wurde, so zersetzt man die Lösung durch Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Den Rückstand mengt man mit dem mehrfachen Gewicht von Salpeter und erhitzt in einem Porcellantiegel allmählich zum Schmelzen. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Salpetersäure neutralisirt, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, und die möglichst concentrirte Lösung mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Chlorammonium versetzt. Man fügt $1/3$ Volumen Alkohol hinzu und lässt 48 Stunden lang stehen. Danach ist das Ammoniumvanadat vollständig ausgeschieden. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und zuletzt mit verdünntem Alkohol aus. Nach dem Trocknen wird das Ammoniumvanadat in der oben angegebenen Weise durch Glühen in Pentoxyd verwandelt.

Aus einer Schwefelammoniumlösung, welche nur Schwefelvanadin gelöst enthält, kann man dasselbe auch durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure fällen; man erwärmt, lässt einige Stunden stehen und führt das abfiltrirte Sulfid durch Glühen bei Luftzutritt in Pentoxyd über.

Die Trennung der Vanadinsäure von Oxyden, welche als solche oder als Carbonate in Alkalicarbonat unlöslich sind, kann durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat bewirkt werden. Aus der neutralisirten wässerigen Lösung der Schmelze wird das Vanadin durch Chlorammonium abgeschieden.

Die von v. Hauer herrührende Ausfällung des Ammoniumvanadats wird von den verschiedenen Autoren in etwas abweichender Weise ausgeführt.

Nach Ditte[1]) muss die Lösung des Alkalivanadats neutral oder alkalisch reagiren, weil sich in sauren Lösungen der Niederschlag nicht vollständig abscheidet. Saure Lösungen, welche immer gefärbt sind, erwärmt man mit Ammoniak bis zur Entfärbung. In die 30 bis 40° warme Lösung bringt man unter Schütteln so viel gepulvertes Chlorammonium, dass dieselbe fast damit gesättigt wird. Umrühren mit dem Glasstab empfiehlt sich nicht, weil der Niederschlag sich am Glasgefäss festsetzt, wo dieses mit dem Glasstabe berührt wurde. Nach Hinzufügen des vier- bis fünffachen Volumens Alkohol überlässt man das Gefäss einige Stunden der Ruhe, filtrirt und wäscht mit Alkohol aus.

Sind durch Alkohol fällbare Salze zugegen, so sättigt man wie vorhin mit festem Chlorammonium, fügt noch das vier- bis fünffache Volumen einer gesättigten Lösung des letzteren hinzu und lässt mehrere Stunden stehen. Dann decantirt man die Lösung durch ein Filter und giebt zu dem Niederschlage, bei welchem sich immer etwas ungelöstes Chlorammonium befinden muss, noch einmal eine gesättigte

---

[1]) Compt. rend. 104, 982 (1887).

Lösung des Salzes. Man lässt stehen, decantirt nach fünf bis sechs Stunden und wiederholt diese Operation zur Entfernung der fremden Salze noch einige Male. Danach bringt man die auf dem Filter sich befindenden Theile des Vanadats durch Abspritzen und Lösen mit heissem Wasser zum Hauptniederschlage, sättigt bei 40° mit Chlorammonium und verfährt, wie vorhin angegeben.

Der getrocknete Niederschlag wird in einen Platintiegel gebracht, das Filter hinzugegeben und allmählich bis zur Rothgluth erhitzt. Sollte sich eine kleine Menge Vanadinsäure reducirt haben, so befeuchtet man den Rückstand mit etwas Salpetersäure, verdampft und glüht wieder.

Roscoe[1]) wendet gegen die Abscheidung der Vanadinsäure als Ammoniumsalz ein, dass geringe Mengen des letzteren gelöst bleiben, ferner dass beim Glühen des Niederschlages Theile des Pentoxyds durch die entweichenden Ammoniakdämpfe mitgerissen werden und endlich, dass, wenn es sich um nachträgliche Bestimmung des Alkalis eines Vanadats handelt, die Verjagung der grossen Menge von Salmiak, welche in die Lösung gebracht werden musste, nicht geschehen kann, ohne einen beträchtlichen Verlust an Alkali herbeizuführen. Er zieht deshalb vor, die Vanadinsäure durch Bleiacetat als basisches Bleisalz auszufällen, welches in Wasser und Essigsäure unlöslich ist und nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser bei 100° getrocknet wird. Von dem gewogenen Niederschlage löst man einen aliquoten Theil in Salpetersäure unter Erwärmen, bis zur Wiederauflösung der ausgeschiedenen Vanadinsäure, fällt das Blei mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol, verdampft das Filtrat und glüht die rückständige Vanadinsäure.

Das Alkali des Vanadats bestimmt man als Sulfat, indem man aus dem Filtrate vom Bleivanadat das Blei als Sulfat abscheidet und die abfiltrirte Lösung verdampft.

In manchen Brauneisensteinen, z. B. im Bohnerz von Haverloh am Harz und von Salzgitter kommen Vanadin und Chrom zusammen vor. Lindemann[2]) hat die vollständige Aufschliessung des Erzes durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Kalium-Natriumcarbonat in einem Platingefäss in der rothglühenden Muffel erreicht, eventuell durch nochmalige Schmelzung des Rückstandes. Hieraus wäre zu schliessen, dass das Vanadin als Vanadinsäure in dem Erze enthalten ist. Um aber ganz sicher zu gehen, setzt man dem Carbonatgemisch etwas Salpeter zu. Eine innige Mischung des möglichst fein gepulverten Erzes mit dem Schmelzmittel wird erreicht, indem man dasselbe mit concentrirter Salpetersäure in einer Porcellanschale zu einem dünnen Brei anrührt, einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, mit Soda neutralisirt und schliesslich die Masse auf Zusatz gleicher Theile von Salpeter und dem Carbonatgemisch unter Umrühren zur Trockne

---

[1]) Journ. of the chem. Soc. [II] 9, 28 (1871). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 99 (1879).

bringt. Die Schmelzung kann in einem Eisen- oder Nickeltiegel über dem Gebläse ausgeführt werden.

Die mit heissem Wasser ausgezogene Schmelze wird so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt; aus der mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet man die Kieselsäure in bekannter Weise ab und sättigt bei 60° bis 70° mit Schwefelwasserstoff. Nach 24 stündigem Stehen an einem warmen Orte wird filtrirt, das bläulich gefärbte Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht, concentrirt und mit einigen Krystallen von Kaliumchlorat versetzt, um das Vanadintetroxyd zu Vanadinsäure zu oxydiren. Das Chlor wird verjagt, die Lösung bis zur Ausscheidung von Salzen concentrirt, diese nach dem Erkalten in Wasser gelöst und ein geringer Ueberschuss von Ammoniak zugefügt, um jede Spur von Chlor zu binden.

In der resultirenden Flüssigkeit bestimmt man die Vanadinsäure durch Titration mit einer stark schwefelsauren Lösung von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat von bekanntem Gehalt nach der Gleichung:

$$2\,FeO + V_2O_5 = Fe_2O_3 + V_2O_4.$$

Man säuert die Vanadinsäure enthaltende Lösung schwach mit Schwefelsäure an und fügt die Eisenlösung hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte mit Ferricyankaliumlösung die blaue Endreaction giebt.

Die Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Chloralkalien und Ammonsalzen beeinträchtigt die Titration nicht. Das im Erze vorkommende Chrom befindet sich nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Form von Chromchlorid in Lösung und bleibt in dieser Oxydstufe, da die Oxydation des Vanadintetroxyds in salzsaurer Lösung vollzogen wird.

Ledebur[1]) empfiehlt die von Blair[2]) angegebene Bestimmung von Vanadin neben Thonerde und Chrom im Brauneisenstein, obgleich das Verfahren bei Gegenwart grösserer Mengen von Thonerde nicht ganz einwandsfrei ist.

Man schmelzt 5 g des fein gepulverten Erzes mit 30 g eines Gemisches von 10 Thln. Kalium-Natriumcarbonat und 1 Thl. Salpeter (nach Blair mit 30 g Na_2CO_3 und 1 bis 5 g $NaNO_3$) etwa eine Stunde lang bei hoher Temperatur, behandelt die Schmelze mit heissem Wasser und filtrirt. Die auf etwa 600 ccm verdünnte Lösung wird mit Salpetersäure soweit versetzt, dass sie noch schwach alkalisch ist, und zur Verjagung der Kohlensäure gekocht. Darauf säuert man mit Salpetersäure an, macht mit Natriumcarbonat schwach alkalisch, kocht einige Minuten und filtrirt die Thonerde ab. Die Lösung wird nun wieder mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit einigen Cubikcentimetern Mecuronitratlösung und dann zur Neutralisirung mit einem

[1]) Leitf. f. Eisenhütten-Lab., 4. Aufl. (1895). — [2]) The chemical anal. of iron, 2. Aufl.

Ueberschuss von Quecksilberoxyd versetzt (vergl. Wolfram, S. 222), wodurch vanadinsaures, phosphorsaures und chromsaures (sowie eventuell wolframsaures und molybdänsaures) Quecksilber ausfallen. Man erhitzt zum Sieden, trocknet den ausgewaschenen Niederschlag und verbrennt das Filter getrennt vom Rückstande. Nachdem man letzteren sammt der Filterasche in einem Platintiegel allmählich bis zur vollen Rothgluth erhitzt hat, schmelzt man die zurückgebliebene braunrothe Masse mit Natriumcarbonat und ein wenig Salpeter, löst die Schmelze in wenig Wasser und filtrirt. Das Vanadin wird durch Zusatz von festem Salmiak abgeschieden und die Lösung während des Stehens von Zeit zu Zeit mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, um dieselbe alkalisch zu erhalten. Die saure Reaction giebt sich durch Auftreten einer schwachen Gelbfärbung zu erkennen. Das Ammoniumvanadat wird, wie beschrieben, in Vanadinpentoxyd verwandelt.

Zur Trennung des Vanadins vom Chrom benutzt v. Klecki [1]) das verschiedene Verhalten des vanadinsauren und chromsauren Uranoxyds zu Essigsäure, welches darin besteht, dass das erstere in schwach essigsaurer Flüssigkeit unlöslich ist, während chromsaures Uranoxyd schon durch einen Tropfen der Säure gelöst wird. Man versetzt die neutrale Lösung des Chromats und Vanadats in einer Porcellanschale mit einem Ueberschuss von Urannitrat und einigen Tropfen Essigsäure und kocht auf. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Der Rückstand besteht aus $2\,UO_3, V_2O_5$ [2]).

Nach Carnot gelingt auf diese Weise auch die Trennung des Vanadins von Mangan, Zink und Kupfer, während Phosphorsäure, Arsensäure, Molybdänsäure und Wolframsäure mitgefällt werden.

Um Vanadin im Stahl zu bestimmen, in welchen man es versuchsweise eingeführt hat, würde man nach Fresenius eine grössere Menge desselben mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, den getrockneten Rückstand mit 1 Thl. Natriumcarbonat und 2 Thln. Salpeter schmelzen und das Vanadin im wässerigen Auszug der Schmelze mit Chlorammonium fällen.

Ofensauen zersetzt man behufs Vanadinbestimmung am besten mit Chlor, wobei das Chlorid nebst Molybdän (s. dieses, S. 217) und einem Theil des Eisens in das Wasser der Vorlage übergeht. Man trennt das Molybdän durch Schwefelwasserstoff, versetzt das Filtrat vom Schwefelmolybdän mit Ammoniak und Schwefelammonium und digerirt längere Zeit im Wasserbade. Nach Abfiltriren des Schwefeleisens behandelt man die Lösung zur Bestimmung des Vanadins, wie S. 232 angegeben wurde.

Uranpecherz schmelzt man im fein gepulverten Zustande im Silbertiegel etwa eine Stunde lang mit dem gleichen Gewichte von

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 381 (1894). — [2]) Carnot, Compt. rend. **104**, 1850 (1887) und Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 217 (1893).

Kaliumnitrat, und fällt in dem mit Salpetersäure annähernd neutralisirten wässerigen Auszuge der Schmelze das Vanadin mit Chlorammonium.

Die Trennung der Vanadinsäure von Arsensäure wird wie die Trennung der letzteren von Molybdänsäure bewirkt (s. S. 218). Um das Ueberdestilliren von Vanadin zu vermeiden, wird die Vanadinsäure vor dem Zusatz des Methylalkohols mit wenig schwefliger Säure unter Erwärmen zu Vanadintetroxyd reducirt und dem Alkohol 20 ccm Wasser zugesetzt. Unter diesen Umständen geht das Destillat wasserhell über, während sonst die violette Farbe der ersten Tropfen des Destillats das Uebergehen von Vanadin anzeigt. Vor der zweiten Destillation dampft man das im Kolben zurückbleibende Wasser so weit wie möglich fort, da jetzt eine Verflüchtigung des Vanadins nicht mehr zu befürchten ist.

Befindet sich im Destillationsrückstande kein anderer fixer Bestandtheil als Vanadin, so spült man denselben mit Salpetersäure in eine Porcellanschale und verdampft zur Trockne. Der in Ammoniak gelöste Rückstand wird in einer gewogenen Platinschale eingedampft, geglüht und als Vanadinpentoxyd, V_2O_5, gewogen.

Ein anderes Trennungsverfahren besteht darin, dass man die Vanadinsäure durch Kochen mit schwefliger Säure zuerst zu Vanadintetroxyd reducirt und dann das Arsen in der Druckflasche durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Im Filtrat kann das Vanadin wieder oxydirt und, je nach der Natur der Basis, mit Quecksilberoxydulnitrat, Chlorammonium oder Bleiacetat gefällt, oder mit Kaliumpermanganat in der reducirten Flüssigkeit titrirt werden [1]).

Trennung des Vanadins vom Blei im Vanadinit.

Das aus Bleivanadat und Bleichlorid bestehende Mineral wird bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Salpetersäure gelöst, von welcher man so viel zusetzt, dass die etwa ausgeschiedene Vanadinsäure sich wieder löst. Aus der stark verdünnten Lösung wird durch Silbernitrat das Chlor gefällt. Das Filtrat vom Chlorsilber versetzt man zur Abscheidung des Ueberschusses an Silber mit Salzsäure und verdampft die vom Silber befreite Lösung wiederholt mit Salzsäure zur Trockne. Nachdem man den Rückstand mit Alkohol von 95 Proc. aufgenommen und das Bleichlorid abfiltrirt hat, verdampft man die durch Reduction zu Vanadylsalz blau gefärbte Lösung zur Trockne, und oxydirt den Rückstand durch mehrmaliges vollständiges Eindampfen mit Salpetersäure wieder zu braunem Vanadinpentoxyd. Man erwärmt den Rückstand kurze Zeit mit möglichst wenig Wasser, spült ihn in einen gewogenen Platintiegel und verdampft; den an der Schale haftenden Rest löst man in möglichst wenig Ammoniak und giebt diese Lösung ebenfalls in den Tiegel. Nach dem Verdampfen erhitzt man vorsichtig bis zur Austreibung des Ammoniaks und glüht.

[1]) Schmitz-Dumont, Dissertation, Berlin 1891.

Maassanalytische Bestimmung der Vanadinsäure.

Die Vanadinsäure durch Chlorwasserstoff zu reduciren und das frei gewordene Chlor zu messen, ist nicht möglich, weil die Reduction nicht bis zu einer bestimmten Oxydstufe geht und sich daher nicht durch eine Zersetzungsgleichung darstellen lässt [1]). Dagegen wird Vanadinsäure durch Bromwasserstoff nach der Gleichung

$$V_2O_5 + 2\,HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2$$

reducirt [2]). Leitet man das frei gewordene Brom in Jodkaliumlösung ein, so lässt sich aus der frei gewordenen äquivalenten Menge Jod, J_2, die Menge an Vanadinpentoxyd berechnen.

Entspricht 1 ccm Natriumthiosulfat a Gramm Jod, so berechnet sich die jedem Cubikcentimeter Thiosulfat entsprechende Menge Vanadinpentoxyd x nach der Proportion

$$J_2 : V_2O_5 = a : x.$$

0,1 bis 0,2 g des Vanadats wird mit 0,5 bis 1 g Bromkalium und Chlorwasserstoffsäure im modificirten Bunsen'schen Apparat (s. S. 215) zersetzt. Man kocht so lange, bis nach Verjagung der Bromdämpfe der Inhalt des Kolbens von Grün durch Blaugrün in Blau übergegangen ist, was 6 bis 8 Minuten in Anspruch nimmt.

Die Vanadate des Bleies (z. B. im Vanadinit) und des Baryums lassen sich in derselben Weise zersetzen.

Die jodometrische Methode gestattet auch die Bestimmung von Vanadinsäure und Molybdänsäure in einem Gemisch von Vanadat und Molybdat [3]). Da, wie S. 215 angegeben wurde, das Molybdäntrioxyd den Bromwasserstoff nicht zersetzt, so wird, wenn man ein Gemenge von Molybdat und Vanadat der vorher beschriebenen Destillation mit Bromkalium und Salzsäure unterwirft, das ausgeschiedene Jod nur das vorhandene Vanadinpentoxyd angeben. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfat sei m. Lässt man das bei dieser Reduction gebildete Vanadintetroxyd auf Jodwasserstoff einwirken, indem man dasselbe mit Jodkalium, Salzsäure und syrupöser Phosphorsäure destillirt, so geht die Reduction weiter bis zum Vanadinsesquioxyd, wobei genau dieselbe Menge Jod frei wird, wie die bei der ersten Destillation durch das Brom ausgeschiedene:

$$V_2O_4 + 2\,HJ = V_2O_3 + H_2O + J_2.$$

Indem man also dieses im Jodkalium der Vorlage aufgefangene Jod misst, kann man aus dessen Menge ebenfalls das ursprünglich vorhandene Vanadinpentoxyd berechnen, mit anderen Worten, man wird wieder m ccm Thiosulfat verbrauchen.

War nun bei dieser letzten Destillation zugleich Molybdänsäure

---

[1]) Rosenheim, Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 226 (1893). — [2]) Friedheim, Leitfaden f. d. quant. chem. Anal. 107 (1897). — [3]) Friedheim und Euler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2067 (1895).

vorhanden, so wird das Molybdäntrioxyd durch den Jodwasserstoff zu Dimolybdänpentoxyd reducirt, und aus der Menge des frei gewordenen und im Jodkalium aufgefangenen Jods, von welchem ein bekannter Theil dem Vanadin entspricht, lässt sich das vorhandene Molybdäntrioxyd berechnen (vergl. S. 215):

$$2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + H_2O + J_2.$$

War die Gesammtmenge des nach der Destillation des Gemenges verbrauchten Thiosulfats *n* ccm, so stellt *n* — *m* die Menge Thiosulfat vor, welche dem Molybdäntrioxyd entspricht.

Zur Ausführung der Methode destillirt man das Gemisch zuerst, wie S. 237 beschrieben, mit Bromkalium und rauchender Salzsäure und bestimmt das in der Vorlage ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat, woraus sich der Gehalt an Vanadinpentoxyd ergiebt. Danach versetzt man die abgekühlte blaue Lösung mit ca. 1 g festem Jodkalium und 1 bis 2 ccm syrupöser Phosphorsäure und destillirt unter den bei Molybdän, S. 215, angegebenen Vorsichtsmaassregeln, bis die Farbe der Joddämpfe vollständig verschwunden ist. Man titrirt das in der Vorlage absorbirte Jod, zieht von der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfat die der zuerst verbrauchten ab und berechnet nach der vorstehenden Gleichung den Gehalt an Molybdäntrioxyd.

Um Vanadin neben Molybdän und Wolfram zu bestimmen, verfahren Browning und Goodmann[1]) wie folgt. Zu der Lösung eines Gemisches von Vanadat, Wolframat und Molybdat setzt man auf jedes 0,1 g der zu bestimmenden Substanz annähernd 1 g Weinsäure oder Oxalsäure oder Citronensäure, und kocht, ausgenommen, wenn Molybdänsäure zugegen ist und Weinsäure angewandt wurde, in welchem Falle man das Ganze 15 bis 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Das Vanadinpentoxyd wird hierbei zu Tetroxyd reducirt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 5 g Kaliumhydrocarbonat für jedes Gramm der zugefügten Säure. Dann wird Jodlösung von bekanntem Gehalt zugegeben, wobei man nach jedem Zusatz wartet, bis die Entfärbung eingetreten ist, so dass zuletzt ein geringer Ueberschuss vorhanden ist. Diesen nimmt man mit überschüssiger arseniger Säure fort, setzt Stärkelösung hinzu und titrirt mit der Jodlösung zurück. Die Berechnung gründet sich auf die Gleichung

$$V_2O_4 + 2\,J + H_2O = V_2O_5 + 2\,HJ.$$

Es empfiehlt sich, durch einen Vorversuch die zuzufügenden Mengen von Säure und Jod annähernd festzustellen, da im allgemeinen zu grosse Ueberschüsse derselben das Resultat etwas zu hoch ausfallen lassen.

---

[1]) Amer. Journ. of Science [4] 2, 355 (1896).

Gold.

Qualitativer Nachweis.

Wegen seiner leichten Reducirbarkeit wird das Metall in der Regel als solches aus seiner Lösung abgeschieden und kann nicht leicht mit anderen Substanzen verwechselt werden. Als Reductionsmittel benutzt man Eisenoxydulsulfat, Oxalsäure, salzsaures Hydroxylamin und andere. Eisenoxydulsalze reduciren die Lösungen des Goldchlorids schon in der Kälte, besser bei gelindem Erwärmen, und in Gegenwart freier Mineralsäuren (Unterschied vom Platin). Enthält die Lösung Salpetersäure so muss diese durch Eindampfen mit Salzsäure vor der Fällung verjagt werden. Das Gold scheidet sich als sehr feines, braunes Pulver ab. War die Lösung sehr verdünnt, so bleibt das ausgeschiedene Gold längere Zeit in Suspension, und die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden Lichte schwärzlichblau gefärbt:

$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + Fe_2Cl_6 + 2\,Fe_2(SO_4)_3.$$

Die Reduction durch Oxalsäure erfolgt langsamer, aber doch vollständig und wird durch Erwärmen beschleunigt.

$$8\,AuCl_3 + 3\,C_2H_2O_4 = 2\,Au + 6\,HCl + 6\,CO_2.$$

Salpetersäure darf nicht zugegen sein; aber auch grössere Mengen von Salzsäure verhindern die Reaction.

Schwefelwasserstoff fällt aus neutraler oder saurer Goldchloridlösung in der Kälte schwarzes Schwefelgold unter Bildung von Schwefelsäure:

$$8\,AuCl_3 + 9\,H_2S + 4\,H_2O = 4\,Au_2S_3 + 24\,HCl + H_2SO_4;$$

in heisser Lösung dagegen wirkt das Gas reducirend, und es fällt metallisches Gold, ebenfalls unter Bildung von freier Schwefelsäure:

$$8\,AuCl_3 + 3\,H_2S + 12\,H_2O = 8\,Au + 24\,HCl + 3\,H_2SO_4.$$

Das Goldsulfid ist in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich, in Königswasser löslich. Schwefelammonium, noch leichter Schwefelkalium oder -natrium lösen es auf. Säuren fällen das Sulfid wieder aus.

Zinnchlorür erzeugt selbst in sehr verdünnten Goldlösungen eine purpurrothe Färbung oder einen purpurrothen Niederschlag, der zuweilen violett bis braunroth gefärbt ist (Cassius'scher Goldpurpur). Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich; Salzsäure zersetzt ihn unter Abscheidung von Gold.

Die Empfindlichkeit der Goldpurpurprobe wird erheblich vergrössert, wenn man nach T. K. Rose[1]) in folgender Weise verfährt. Giesst man eine siedend heisse Goldchloridlösung, welche 1 Thl. Gold in einer Million Theilen Wasser enthält, in ein Reagensglas, in welchem sich ein wenig Zinnchlorürlösung befindet, so entsteht fast augenblicklich ein rosafarbiger Niederschlag. Beträgt die Verdünnung 1 : 4 Millionen, so ist die Färbung blasser, kann aber sehr gut von der gelblichweissen Farbe der Zinnsäure unterschieden werden, wenn man letzteren Niederschlag unter ähnlichen Versuchsbedingungen in Zinnchlorürlösung allein hervorruft. Bei noch grösserer Verdünnung, z. B. 1 : 100 Millionen. sind grössere Volumen der reagirenden Flüssigkeiten erforderlich. Man bringt in diesem Falle 10 ccm einer gesättigten, mit Salzsäure angesäuerten Zinnchlorürlösung in ein grosses Becherglas, giesst etwa 3 Liter der kochend heissen Goldlösung hinzu und vermischt die Flüssigkeiten so schnell wie möglich, wobei ein bläulich purpurfarbener Niederschlag erhalten wird, der, wenn man ihn in einem Reagensrohr sammelt, sich in der Farbe deutlich von einer in derselben Weise erzeugten Zinnsäurefällung unterscheidet. Die Gegenwart von Chlornatrium (3 Proc.), Calciumsulfat, Chlorkalium, Bromkalium, Chlorammonium, etwas freier Salzsäure etc., einzeln oder zusammen vorkommend, stört die Reaction nicht. Die Probe empfiehlt sich besonders bei der Prüfung der Abwässer von der chlorirenden Röstung der Golderze, wo der Nachweis von 1 Thl. Gold in 5 Millionen Theilen Flüssigkeit oft erforderlich ist.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist erst in neuester Zeit durch die Arbeiten von Zsigmondy[2]) mit Sicherheit ermittelt worden. Der Niederschlag besteht nach dem Genannten aus einem Gemenge von colloidalem Gold und colloidaler Zinnsäure und kann mit allen seinen Eigenschaften auch erhalten werden, wenn man eine Lösung von colloidalem Gold mit einer Lösung von colloidaler Zinnsäure vermischt und eine Salzlösung oder eine verdünnte Säure hinzufügt. Die wässerige Lösung von metallischem (colloidalem) Gold erhielt Zsigmondy durch Vermischen einer sehr verdünnten, alkalisch gemachten Goldchloridlösung mit Formaldehyd in der Siedehitze, wobei eine tiefroth gefärbte Lösung entsteht, aus welcher das Gold sich auch nach monatelangem Stehen nicht absetzt. Zur Herstellung der Zinnsäurelösung löst man die aus stark verdünntem Zinnchlorid nach einigen Tagen sich gallertartig ausscheidende Zinn-

---

[1]) Chem. News 66, 271 (1892). — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 301, 361 (1898).

säure in wenig Ammoniak auf. (Ueber die Einzelheiten siehe Zsigmondy[1]).

Als sehr empfindliche Reaction auf Gold wird von Carnot[2]) folgende angegeben. Wenn man einige Tropfen einer verdünnten Goldlösung mit einigen Tropfen einer Lösung von Arsensäure, zwei bis drei Tropfen Ferrichlorid und zwei bis drei Tropfen Salzsäure versetzt, darauf mit ungefähr 100 ccm Wasser verdünnt und ein Stückchen Zink hinzu giebt, so nimmt die Flüssigkeit in der Nähe des Zinks alsbald eine purpurne Färbung an, welche sich beim Schütteln durch die ganze Flüssigkeit ausbreitet und dieselbe rosa oder purpurn färbt. In der beschriebenen Weise ausgeführt, kann der Versuch eine halbe Stunde in Anspruch nehmen; fügt man dagegen anstatt des Zinkstückes einige Centigramm Zinkpulver hinzu und schüttelt das Gefäss, so tritt die Reaction in wenigen Augenblicken ein.

Vanino und Seemann[3]), welche die Reaction prüften, bestätigen, dass dieselbe zu den schärfsten und empfindlichsten gehört. Sie fanden, dass bei einem Goldgehalt von 0,00003 g in 10 ccm Lösung die Flüssigkeit nach etwa $1/4$ Stunde eine schöne röthliche Färbung annahm, während bei einem Gehalt von 0,000015 g Gold die Reaction ausblieb.

Die Genannten geben ihrerseits eine Reaction auf Gold an, welche auf der Reduction einer alkalischen Goldchloridlösung durch Wasserstoffsuperoxyd beruht, und welche nach folgendem Formelbilde verlaufen dürfte:

$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2O_2 + 6\,KOH = 2\,Au + 6\,O + 6\,KCl + 6\,H_2O.$$

Die Abscheidung erfolgt, im Gegensatz zu der durch Eisenoxydulsalz oder Oxalsäure, aus nicht zu verdünnten Lösungen augenblicklich, und ist selbst in der Kälte in wenigen Minuten vollständig. Aber auch in den verdünntesten Lösungen übertrifft die Reaction an Empfindlichkeit alle bisher bekannten, wie aus der umstehenden Tabelle ersichtlich ist. Jeder Versuch wurde in 10 ccm Flüssigkeit, deren Goldgehalt von 0,003 bis 0,00003 g variirte, angestellt und zwar in der Kälte, wobei die Reactionsdauer ungefähr 5 Minuten betrug.

Die Reaction kann auch benutzt werden, um Gold von Platin zu trennen, da letzteres Metall in der Kälte nicht gefällt wird. Auf dieselbe Weise lässt sich Gold von Iridium trennen.

Qualitative Trennung des Goldes.

Aus salzsaurer Lösung kann Gold direct durch Eisenoxydulsulfat oder Oxalsäure abgeschieden werden. Im regelrechten Analysengange fällt das Gold mit den aus saurer Lösung durch Schwefel-

---

[1]) L. c., p. 29 u. 361. — [2]) Compt. rend. 97, 105 (1883). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1968 (1899).

Goldgehalt in Gramm	0,003	0,0015	0,0012	0,0009	0,0006	0,0003	0,00015	0,00012	0,00009	0,00006	0,00003
Ferrosulfat	brauner Niederschlag				Blaufärbung	stahlblaue Färbung mit Oberflächenschimmer	bläuliche Färbung			bläuliche Färbung, äusserst schwach	—
Formaldehyd mit Kalilauge	schwarzer Niederschlag					Dunkelviolettfärbung		im durchfallenden Licht schwach violett im auffallenden stärker		schwach schwärzlicher Schimmer, keine deutliche Reaction	—
Mercuronitrat	schwarzer Niederschlag					Graufärbung von feinstvertheiltem Quecksilber	Graufärbung				—
Schwefelammonium	dunkelgelbe Färbung	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelwasserstoff	braunschwarzer Niederschlag	dunkelbraune Färbung			hellbraune Färbung	schwache Braunfärbung	Gelbfärbung		im auffallenden Licht gelblich, im durchfallenden farblos	—	—
Unterphosphorige Säure	rothbrauner Niederschlag	bläuliche Färbung	schwach bläuliche Färbung	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasserstoffsuperoxyd mit Kalilauge	schwarzer Niederschlag				dunkelblaue Färbung	Blaufärbung				bläuliche Färbung, deutliche Reaction	schwach röthliche Färbung mit bläulichem Schimmer
Zinnchlorür	brauner Niederschlag				Braunfärbung		Gelbfärbung			gelbliche Färbung	—

wasserstoff fällbaren Schwefelmetallen als Sulfid aus und löst sich beim Behandeln des Niederschlages mit Schwefelalkalien in letzteren auf. Da aber, wie oben bemerkt, bei der Fällung in heisser Flüssigkeit sich auch metallisches Gold ausscheiden kann, so muss der in Schwefelammonium unlösliche Theil des Niederschlages auch auf Gold untersucht werden; wie dieses am besten geschieht, ist bei Platin angegeben.

Das Goldsulfid scheidet sich beim Zersetzen der Schwefelalkalilösung durch eine Säure aus. Zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon und Zinn zieht man aus dem Gemisch der Sulfide das Schwefelarsen mit Ammoniumcarbonat aus, löst darauf die Sulfide des Zinns und Antimons in Salzsäure und glüht den Rückstand, welcher metallisches Gold hinterlässt. Dasselbe kann in Königswasser gelöst und weiter geprüft werden. Nach de Koninck und Lecrenier[1]) erhitzt man das Gemisch der Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorwasserstoffgas und fängt die flüchtigen Producte in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage auf. Zinn und Antimon verflüchtigen sich als Chlorüre, Arsen geht (mit Schwefel gemengt) als Sulfür über und kann durch Filtration der Vorlageflüssigkeit von den beiden ersteren getrennt werden. Das Gold bleibt als Rückstand im Porcellanschiffchen (s. S. 246). R. Fresenius[2]) erhitzt den getrockneten Sulfidniederschlag mit etwa 6 Thln. eines innigen Gemisches von 3 bis 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. Ammoniumnitrat in einem Porcellanschiffchen in einer Glasröhre, zuerst schwach, allmählich stärker und zuletzt stark, während ein Luftstrom durch die Röhre gesaugt wird. Die aus dem Rohr austretende Luft streicht durch eine mit sehr verdünnter Salzsäure beschickte Waschflasche. Als Apparat kann der S. 246 gezeichnete benutzt werden. Ist nach beendeter Operation kein Rückstand im Schiffchen zurückgeblieben, so ist kein Gold zugegen. Ist aber ein Rückstand vorhanden, so muss derselbe, falls er kein metallisches Ansehen hat, noch einmal mit dem Gemisch geglüht werden. Schliesslich wird der Rückstand in Königswasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure verdampft und auf Gold untersucht. Das in der Röhre gebildete Sublimat wird mit dem angesäuerten Wasser der Vorlage ausgespült, die klare oder trübe Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag auf Zinn, Antimon und Arsen geprüft.

Goldlegirungen werden je nach der Natur der fremden Metalle mit Salzsäure (z. B. Zinn, Cadmium) oder mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,2 bis 1,3) behandelt, wobei das Gold im Rückstande bleibt. Bei der Behandlung mit Salpetersäure darf der Goldgehalt der Legirung nicht über 20 Proc. betragen, weil sonst Silber und Blei nicht vollständig gelöst werden. Ist die Legirung reicher an Gold, so schmelzt man sie mit der nöthigen Menge Blei zusammen.

---

[1]) Rev. univ. des Mines [3] 2, 98 (1888). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 200 (1886).

Gewichtsanalytische Bestimmung des Goldes.

Gold wird nur als Metall gewogen und in den meisten Fällen direct als solches durch Reduction seiner Lösungen abgeschieden. Aus einzelnen Verbindungen kann das Gold durch einfaches Glühen im Porcellantiegel erhalten werden, z. B. aus Chlorid, Sulfid etc. Den Rückstand behandelt man eventuell mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure, um Substanzen, welche in diesen Flüssigkeiten löslich sind, zu entfernen. Als Sulfid scheidet man das Gold durch Sättigen der angesäuerten, verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte ab.

Zur Reduction mit Eisenoxydulsulfat oder Oxalsäure müssen die Lösungen frei von Salpetersäure sein, also, wenn nöthig, durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure von ersterer befreit werden. Die Abscheidung durch das Eisensalz geschieht in salzsaurer Lösung und ist in gelinder Wärme in einigen Stunden vollständig. Vor der Fällung durch Oxalsäure muss die grösste Menge freier Salzsäure entfernt werden; das Ansäuern geschieht mit verdünnter Schwefelsäure. Waren andere Metalle zugegen, welche schwer lösliche Oxalate bilden, so werden letztere nach vollendeter Fällung des Goldes, welche in gelinder Wärme zwei Tage in Anspruch nimmt, durch Salzsäure ausgezogen.

Die S. 241 von Vanino und Seemann angegebene Reduction des Goldes durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ist wegen ihres schnellen Verlaufes den vorstehenden Methoden vorzuziehen. Aus etwas concentrirten Lösungen scheidet sich das Metall in kürzester Zeit schon in der Kälte quantitativ als schwarzer Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen zusammenballt und eine rothbraune Farbe annimmt. Die Reaction ist von einer stürmischen Sauerstoffentwickelung begleitet. Verdünnte Lösungen erwärmt man nach der Fällung kurze Zeit und fügt, um den Niederschlag leichter filtrirbar zu machen, Salzsäure hinzu. Dieser Zusatz darf erst nach dem Erwärmen gemacht werden, damit nicht durch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Salzsäure Chlor frei wird, wodurch etwas Gold in Lösung gehen könnte.

Salzsaures Hydroxylamin scheidet nach Lainer (vergl. S. 3) aus mit Aetzkali alkalisch gemachten Goldlösungen fast sofort das gesammte Gold ab. Die Fällung vollzieht sich auch ohne Zusatz von Kali aus erwärmter, schwach salzsaurer oder neutraler Lösung der Goldsalze, so dass diese Methode sich gut zur Trennung des Goldes von Alkali- oder Erdalkalichloriden benutzen lässt.

Aus einer Lösung von Goldchlorid in Natriumthiosulfat lässt sich das Gold durch Eisenoxydulsulfat oder Oxalsäure nicht reduciren; dies gelingt mit salzsaurem Hydroxylamin und Aetzkali vollständig. Aus einer Lösung von Goldchlorid in Cyankalium scheiden auch letztere Reagentien das Gold nicht ab.

Auch durch Elektrolyse lässt sich das Gold quantitativ abscheiden. Die Bedingungen, unter welchen dasselbe aus der Lösung seines Kaliumdoppelcyanids gefällt wird, sind von v. Wirkner im Laboratorium des Verfassers zahlenmässig festgestellt worden. Hiernach wird eine Menge von ca. 0,05 g Gold, zu dessen Lösung man ungefähr 3 g Cyankalium gesetzt hat, nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden in der mattirten Platinschale gefällt, wenn man einen Strom von $ND_{100} = 0{,}3$ bis 0,8 Amp. bei einer Elektrodenspannung von 2,7 bis 4 Volt bei etwa 50 bis 60^0 einwirken lässt. Das Gold scheidet sich in dichter, glänzender Schicht ab, welche durch Erwärmen mit einer Lösung von Chromsäure in gesättigter Kochsalzlösung leicht von der Schale zu entfernen ist. Nach Smith[1]) lässt sich der Goldüberzug auch durch Stehenlassen mit Cyankaliumlösung vom Platin wegnehmen.

Quantitative Trennung des Goldes.

Aus Lösungen, welche neben Gold Kupfer, Cadmium, Wismuth und Quecksilberoxydsalz enthalten, kann dasselbe durch Eisenoxydulsulfat oder Oxalsäure gefällt werden. Blei muss vorher durch Schwefelsäure abgeschieden werden. Schwer lösliche Oxalate, welche sich dem Niederschlage beigemengt haben können, werden durch Salzsäure entfernt.

Legirungen behandelt man in Form von feinem Pulver oder von dünnem Blech mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2 bis 1,3) in der Siedehitze. Enthalten dieselben Blei und Silber, so darf, um vollständige Lösung der letzteren zu erzielen, der Goldgehalt 20 Proc. nicht übersteigen. Ist der Gehalt höher, so vermindert man ihn durch Zusammenschmelzen der Legirung mit der erforderlichen Menge von reinem Blei.

Die Trennung von Quecksilber in einem Amalgam geschieht am einfachsten durch Verjagen desselben in der Rothgluth.

Bei der Trennung des Goldes vom Silber auf nassem Wege spielt das Mengenverhältniss der beiden Metalle eine Rolle. Beträgt der Silbergehalt nicht mehr als 15 Proc., so erwärmt man die zu dünnem Blech gewalzte Legirung mit verdünntem Königswasser. Nachdem alles Gold gelöst ist (was bei einem stärkeren Silbergehalte wegen der schützenden Wirkung des Chlorsilbers nicht möglich wäre), verdünnt man mit Wasser und bestimmt das Chlorsilber.

Die Goldchloridlösung wird durch Eindampfen mit Salzsäure von Salpetersäure befreit und nach dem gewöhnlichen Verfahren reducirt.

Enthält die Legirung mehr als 70 Proc. Silber, so kann sie, wie oben angegeben, mit Salpetersäure zur Lösung des Silbers behandelt

[1]) Chem. Centrbl. 1891, I, 811.

werden. Bei einem Gehalt von 15 bis 70 Proc. muss die Legirung vor der Behandlung mit Salpetersäure mit einer entsprechenden Menge Blei zusammengeschmolzen werden. Aus einer Gold-Silberlegirung, welche kein Blei enthält, kann bei jedem beliebigen Mengenverhältniss der beiden Metalle das Gold durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (2:1) abgeschieden werden. Das gebildete Silbersulfat wird in vielem heissem Wasser gelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt.

Gold kann von Kupfer und Arsen auch elektrolytisch getrennt werden, indem man nach Smith und Wallace (S. 115) die Doppelcyanide durch Versetzen der Lösung mit 1 bis 2 g Cyankalium auf ungefähr 0,1 g Gold bildet und mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}07$ Amp. für Kupfer, bezw. 0,1 Amp. für Arsen, bei ca. 65° elektrolysirt. Die Dauer der Abscheidung beträgt 3 bis 3½ Stunden.

Zur quantitativen Trennung des Goldes von Arsen, Antimon und Zinn dient dieselbe Methode, welche S. 243 als qualitative beschrieben wurde. Man bringt die getrockneten Sulfide in das Porcellanschiffchen (Fig. 21), fügt die Asche des Filters hinzu, leitet durch das Rohr einen Strom Salzsäuregas und verflüchtigt durch mässiges

Fig. 21.

Erhitzen des Schiffchens die Chloride von Antimon und Zinn sowie das Schwefelarsen. Das zurückbleibende Gold wird in Königswasser gelöst und als Metall gefällt. Man spült das Rohr mit verdünnter Salzsäure aus, welche man mit dem Inhalt der Vorlage vereinigt, und filtrirt das mit Schwefel gemischte Schwefelarsen ab. Im Filtrate trennt man Zinn und Antimon.

Um kleine Mengen von Gold, welche beim Lösen grösserer Mengen von unedlen Metallen in Salpetersäure sich schlecht absetzen würden, schnell zum Absitzen zu bringen, erzeugt Whitehead[1]) in der Lösung einen Niederschlag von Bleisulfat, welcher das fein vertheilte Gold zusammenballt und niederreisst. Zur Bestimmung des Goldes in Rohkupfer löst man, je nach dem Gehalte an Edelmetall, 1 bis 4 g der Probe in einem Halbliterbecherglas in Salpetersäure und verjagt die salpetrige Säure. In der mit Wasser verdünnten Lösung löst man 50 g Bleiacetat auf, setzt 1 ccm verdünnte Schwefelsäure

[1]) Chem. Centrbl. 1892, II, 426.

hinzu und lässt den Niederschlag absitzen. Man filtrirt in einen Literkolben und füllt bis zur Marke auf. Der getrocknete Niederschlag wird sammt der Filterasche mit Blei in die Capelle gebracht und das Bleisulfat abgetrieben. Das Gold, welches eine Spur Silber enthalten kann, wird gewogen und der Silbergehalt nachträglich bestimmt.

Um in dem Filtrate das Silber zu bestimmen, theilt man die Lösung in zwei gleiche Theile und giebt zu jedem concentrirte Bromnatriumlösung unter stetem Umrühren, so lange als noch eine Fällung erfolgt. Die Niederschläge, welche sich schnell absetzen, werden abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser löst wohl etwas Bromblei, aber Bromsilber nur in unwägbarer Menge. Der getrocknete Niederschlag der Bromide von Blei und Silber lässt sich quantitativ vom Filter abtrennen, so dass dieses nicht verbrannt zu werden braucht. Die Bromide werden nun mit der dreifachen Menge Natriumcarbonat und etwas Reductionsmittel gemischt, in einen kleinen Tiegel gebracht, mit etwas Borax bedeckt und in der Muffel niedergeschmolzen. In dem erhaltenen Regulus wird das Blei abgetrieben, wonach das Silber frei von Kupfer erhalten wird.

Die Untersuchung quarziger und kiesiger Mineralien auf Gold wird nach Skey[1]) am besten mittelst Jod oder Brom bewirkt. Diese Extraction hat vor der Amalgamation den Vorzug schnellerer Ausführung, und da die beiden Halogene weniger geneigt sind, Wasserstoffsäuren zu bilden, als das Chlor, so gehen neben dem Gold weniger fremde Bestandtheile in Lösung als bei der Anwendung von Chlor. Der Genannte zeigt die Behandlung an folgenden Beispielen.

2 g eines gerösteten, ungefähr 30 g Gold in der Tonne enthaltenden Erzes wurden eine kurze Zeit mit dem der Probe gleichen Volumen alkoholischer Jodlösung geschüttelt und absitzen gelassen. Ein Stück schwedisches Filtrirpapier wurde dann mit der klaren Lösung getränkt und eingeäschert. Die Asche war purpurroth gefärbt und entfärbte sich auf Zusatz von Bromwasser, woraus mit Sicherheit auf Anwesenheit von Gold zu schliessen ist. Die in der angewandten Probe vorhandene Menge Gold betrug nach obigem Gehalt etwa 0,000 06 g. Die ganze Prüfung dauert 20 Minuten.

1 g desselben Erzes wurde mit der zehnfachen Menge Erde gemischt, so dass der Goldgehalt auf den zehnten Theil des ursprünglichen herabgedrückt war. Nachdem die Probe mit ihrem gleichen Volumen Jodtinctur vermischt, zwei Stunden lang unter gelegentlichem Umrühren gestanden hatte, wurde ein Stück Filtrirpapier mit der Lösung getränkt, dann getrocknet und diese Operation fünfmal wiederholt. Auch in diesem Falle war die Asche purpurroth gefärbt und gab Goldreaction.

---

[1]) Chem. News **22**, 245 (1870).

32 g eines fein gepulverten kieselsäurehaltigen Hämatits wurden mit gefälltem Gold im Verhältniss von ungefähr 3 g pro Tonne innig gemischt, dann geglüht und mit Bromwasser behandelt. Nach zwei Stunden wurde die Lösung, welche also ungefähr 0,000 07 g Gold enthielt, filtrirt und durch Eindampfen concentrirt; dieselbe gab eine deutliche Reaction mit Zinnchlorür.

100 g des mit Gold im Verhältniss von ca. 0,7 g pro Tonne versetzten Hämatits wurden wie vorhin behandelt, aber dieses Mal vollständig ausgewaschen und Filtrat und Waschwasser concentrirt. Die Goldreaction mit Zinnchlorür war, wenn auch schwächer, so doch noch deutlich.

Mit Jodtinctur wurde ein ähnliches Resultat bei den zwei letzten Proben erhalten, nur wurde in anbetracht der schwächeren Wirkung des Jods die Digestion auf 12 Stunden ausgedehnt.

Vergleichshalber wurden Versuche nach dem Amalgamirverfahren angestellt, welche ergaben, dass nach demselben ein Goldgehalt von weniger als ca. 3 g pro Tonne nicht mehr mit Sicherheit in derselben Zeit nachgewiesen werden kann, wenn man eine Probe von 100 g in Arbeit nimmt.

Diese Versuche zeigen somit die Vorzüge des Jod- oder Bromverfahrens vor der Amalgamation bei der qualitativen, und in gewissen Fällen auch bei der quantitativen Goldprobe. Da ein Gehalt von ca. 0,7 g Gold pro Tonne in einer Probe von 100 g noch leicht und schnell nach dieser Methode aufzufinden ist, so können wohl noch geringere Mengen entdeckt werden, wenn man grössere Proben behandelt. In den meisten Fällen jedoch genügt diese Genauigkeit.

Das Verfahren eignet sich auch besonders zur Extraction des Goldes aus geschwefelten Erzen, weil durch die Röstung, und die damit bezweckte Substituirung des Schwefels durch Sauerstoff, das Gewicht sich um 25 Proc. vermindert, während das Volumen sich nur wenig verringert, so dass also eine gewisse Auflockerung des Materiales erzielt wird, welche die Einwirkung der Lösungsmittel begünstigt. Dabei gehen von den anderen Bestandtheilen so geringe Mengen in die Lösung über, dass letztere nach dem Concentriren ohne weiteres auf Gold geprüft werden kann. Jodtinctur ist dem Bromwasser vorzuziehen, wenn das Gold nur spurenweise vorhanden ist oder sehr fein durch die Masse des Erzes vertheilt ist.

Beim Rösten der Schwefelkiese muss die Temperatur gegen Ende bis zur starken Rothgluth gesteigert werden, damit das Eisensulfat zersetzt wird, weil sonst Eisen in Lösung gehen würde. Enthält das Erz erheblich viel Calciumcarbonat, so empfiehlt es sich, dasselbe nach der Röstung auf Zusatz von Ammoniumcarbonat noch einmal schwach zu glühen, damit nicht zu viel Kalk in die Jod- oder Bromlösung gelangt. Andererseits ist eine zu hohe Temperatur zu vermeiden, weil in diesem Falle die leichter schmelzbaren Silicate einen Theil des Goldes verschlacken können.

Die Methode ist nach Skey auch für quantitative Zwecke brauchbar, insofern sich durch Vergleich der Asche des mit der Goldlösung getränkten Papiers mit einer Reihe von Papieraschen von bekanntem Goldgehalte der Gehalt des Erzes abschätzen lässt.

Cotton[1]) benutzt zur Extraction des Goldes aus den Erzen die gleichzeitige Einwirkung des Quecksilbers und des Cyankaliums, des ersteren zum Auflösen des metallischen Goldes, des letzteren zum Lösen der Goldsalze, wobei dann das im Cyankalium gelöste Cyangold in dem Maasse, wie es sich bildet, auch vom Quecksilber wieder zersetzt wird, so dass das gesammte Gold des Minerals schliesslich im Quecksilber enthalten ist.

Von dem fein gepulverten Mineral wird eine dem Goldgehalte entsprechende Quantität, beispielsweise 1 kg oder auch mehr, bei dunkler Rothgluth geröstet, um Sulfide und Arsenide, welche vom metallischen Quecksilber nicht angegriffen werden, zu zerstören. Darauf rührt man die Probe mit Wasser zu einem dünnen Brei an, dem man 100 g Quecksilber zusetzt. Man rührt von Zeit zu Zeit um und fügt nach Verlauf von zwei Tagen 100 g Cyankalium hinzu, wonach man das Ganze unter zeitweiligem Umrühren noch zwei Tage stehen lässt. Alsdann trocknet man die Masse in einer Porcellan- oder Steingutschale und sammelt das Quecksilber theils durch directes Abgiessen, theils durch Abwaschen mit Wasser.

Da das Abdestilliren einer grossen Menge Quecksilber unbequem ist, so löst man die grösste Menge desselben in Salpetersäure, was den weiteren Vortheil hat, dass mit dem Quecksilber auch die Hauptmenge der darin gelösten unedlen Metalle entfernt wird. Wenn nur noch einige Gramm Quecksilber übrig sind, giesst man die Lösung ab, wäscht und verdampft das Quecksilber in einer kleinen Porcellanschale. Man erhält den schwärzlichen Rückstand von Gold noch einige Zeit nach dem Verschwinden des Quecksilbers in der Rothgluth.

Das Verfahren empfiehlt sich für Laboratorien, welche nicht mit einer Einrichtung zum Cupelliren ausgerüstet sind, und auch aus dem Grunde, weil man von armen Erzen beliebig grosse Mengen verarbeiten kann.

Goldprobirverfahren.

Die Trennung und Bestimmung des Goldes auf trockenem Wege ist eine Operation, welche weniger in das Gebiet der Analyse als in das der metallurgischen Praxis gehört, und soll daher an dieser Stelle nur vom allgemeinen Gesichtspunkte betrachtet werden. Der Zweck derselben besteht darin, Gold (und auch Silber) aus Erzen, Legirungen oder Hüttenproducten, in denen die edlen Metalle entweder nur spurenweise oder auch in grösserer Menge vorkommen, durch geeignete Röst-, Schmelz- und Reductionsprocesse zu isoliren, so dass deren Menge ent-

[1]) Journ. Pharm. Chim. [5] **21**, 85 (1894).

weder direct oder unter Zuhülfenahme einiger analytischen Operationen bestimmt werden kann. Die fremden Substanzen, in deren Begleitung die edlen Metalle vorkommen, sind entweder solche, welche sich durch Rösten ganz oder theilweise entfernen (wie Arsen, Schwefel etc.), oder solche, die sich verschlacken lassen, wie Kieselsäure, erdige Bestandtheile etc., oder endlich Verbindungen unedler Metalle, welch letztere bei der Reduction sich dem Gold-Silberregulus beimischen. Das Princip des Verfahrens auf trockenem Wege beruht nun darauf, einen metallischen Rückstand zu erzielen, der eine gewisse Menge Blei enthält, welche entweder aus dem Erze selbst stammen kann (Bleiglanz) oder in Form reinen Bleies zugesetzt wird, und dann diese Bleilegirung abzutreiben, d. h. sie einem oxydirenden Schmelzen in der Muffel auszusetzen, wobei die Oxyde der fremden Metalle von dem schmelzenden Bleioxyd (Bleiglätte) gelöst und sammt diesem von der Masse der Unterlage (Knochenasche) aufgesogen werden, so dass die reinen Edelmetalle zurückbleiben.

Um in dem so erhaltenen Gold-Silberkorn, oder auch in einer auf andere Weise hergestellten Gold-Silberlegirung (z. B. Münzmetall) das Gold durch Behandeln mit Salpetersäure bestimmen (scheiden) zu können, muss, wie oben erwähnt, der Goldgehalt unter einer gewissen Grenze bleiben, ca. 20 Proc., so dass man bei goldreichen Legirungen genöthigt ist, diesen die erforderliche Menge Silber zuzusetzen. Bei dem eigentlichen Goldprobirverfahren wird das Metall mit einer bestimmten Gewichtsmenge Silber (Quart) unter Zuschlag einer gleichfalls bestimmten Menge Blei auf der Capelle abgetrieben, um einerseits beigemengte fremde Metalle durch die Cupellation direct zu beseitigen und andererseits das Metall in eine homogene, goldärmere Legirung überzuführen, das Gold also gewissermaassen voluminöser zu machen, damit beim Scheiden durch Salpetersäure diese in die schwammartig gewordene Goldmasse eindringen und die letzten Spuren fremder Metalle auflösen kann. Diese uralte Operation hat den Vorzug der schnellen Ausführbarkeit, liefert auch, wenn die betreffenden Vorschriften genau befolgt werden, genaue Resultate, ist jedoch in anbetracht des Werthes, den das Gold hat, mit manchen Mängeln behaftet. Letztere bestehen darin, dass beim Abtreiben Goldverluste stattfinden, und dass beim Scheiden durch Salpetersäure andere Metalle beim Gold zurückbleiben, wodurch ein Uebergewicht erhalten wird. Die Fehlerquellen sind bekannt, und es haben sich die competentesten Fachleute bemüht, den Einfluss der einzelnen in Frage kommenden Factoren auf das Endresultat festzustellen. So sind von eingehenden neueren Untersuchungen über den Gegenstand anzuführen: Charpentier [1]), T. K. Rose [2]), Mason und Bowman [3]), Bock [4]).

[1]) Compt. rend. **108**, 612 (1889). — [2]) Chem. News **67**, 189 (1893). — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 313 (1894). — [4]) Chem.-Ztg. **21**, 973 (1897); **22**, 358 (1898).

Als Goldverlustquellen kommen in betracht die Verflüchtigung von Gold beim Abtreiben und Aufsaugen von Gold durch die Capelle, abgesehen von mechanischen Verlusten. Die relative Grösse der Verluste aber, sowie die zu erreichende Genauigkeit werden von den einzelnen Autoren verschieden angegeben. Charpentier z. B. giebt die Genauigkeit, welche garantirt werden kann, auf $^{3}/_{10000}$ an und zeigt, gestützt auf 360 Versuche, in welchen Grenzen die Fehler schwanken können, wenn die Temperatur der Muffel zu hoch oder zu niedrig ist, wenn der Blei- oder Silberzuschlag wechselt, wenn das dem Auswalzen des Metallkornes voraufgehende Ausglühen nicht mit der nöthigen Vorsicht geschieht, wenn das Auswalzen selbst mehr oder weniger weit getrieben wird, wenn die Röllchen lose oder fest gerollt werden und endlich, wenn die Salpetersäure nicht in der richtigen Stärke angewandt wird. Verlust und Uebergewicht können dabei in weiten Grenzen variiren.

Zu ähnlichen Resultaten kommt Rose, welcher die Genauigkeit, mit welcher das Gold in sehr reinen Barren bestimmt werden kann, auf $\pm$ 0,02 pro Mille angiebt, während früher nur eine solche von $\pm$ 0,1 pro Mille als erreichbar angesehen wurde. Dieser Autor hat auch die Verluste bestimmt, welche durch Verflüchtigung in der Muffel verursacht werden, wobei die zwischen 1045° und 1300° liegenden Temperaturgrade mit Hülfe eines thermoelektrischen Platin-Rhodiumplatinpaares gemessen wurden.

Welche Differenzen in der Bestimmung der Edelmetalle in Material, das zum grössten Theil aus Kupfer besteht, vorkommen, darüber berichtet E. A. Smith [1]). Eine Probe Kupferstein sowie eine Probe von Kupferspänen, beide von mit äusserster Sorgfalt homogen gemachtem Materiale herstammend, wurden von zahlreichen amerikanischen Laboratorien analysirt und zwar von den einen nur auf trockenem Wege, während die anderen ein gemischtes Verfahren auf nassem und trockenem Wege benutzten. Die letztere Arbeitsmethode besteht in Folgendem. Ungefähr 30 g der Probe werden mit 100 ccm Wasser und 50 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) übergossen und, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, mit ferneren 50 ccm der Säure versetzt. Dann wird erhitzt, bis alles gelöst ist, die freie Säure verjagt, mit 400 ccm Wasser verdünnt, 5 ccm Schwefelsäure, eine dem Silbergehalte entsprechende Menge gesättigter Kochsalzlösung und 10 ccm concentrirte Bleiacetat- oder -nitratlösung zugegeben. Der ausgewaschene, alles Gold und Silber enthaltende Bleisulfatniederschlag wird getrocknet und sammt dem Filter auf Zusatz von Blei abgetrieben. Im erhaltenen Regulus werden Gold und Silber durch Salpetersäure geschieden.

Nach dem Verfahren auf trockenem Wege werden gleichzeitig zehn Proben, jede von ungefähr $2^{1}/_{2}$ g, mit 50 g Blei unter einer Boraxdecke reducirt, die erhaltenen Bleilegirungen einzeln abgetrieben, aber

---

[1]) Chem. News 72, 76 (1895).

die zehn Körner von Edelmetall zusammen gewogen. Die Capellen werden gemahlen und zu je zwei mit 90 g Bleiglätte, 50 g geschmolzenem Borax, 50 g Natriumcarbonat und 3 g Weinstein zusammengeschmolzen, die erhaltenen Metalle abgetrieben und das Silber zu der Hauptmenge hinzugefügt.

Die Resultate von 16 Analysen differirten für den Kupferstein von 74,7 bis 64,8 g Gold pro Tonne beim trockenen Verfahren, und von 72,1 bis 57,4 g beim combinirten Verfahren, während der Silbergehalt von 4197 bis 3809 g beim trockenen, und von 4051 bis 3814 g beim combinirten Verfahren schwankte. Die Kupferspäne ergaben Gehalte von 12,4 bis 9,3 g Gold beim trockenen, und von 15,5 bis 6,4 g beim combinirten Verfahren, sowie 5095 bis 4569 g Silber beim trockenen, und 5003 bis 4604 g beim combinirten Verfahren.

Zu den Fehlerquellen, aus denen diese Unterschiede in den Resultaten sich ableiten, rechnet Smith, insofern sie die Methode betreffen, das Cupelliren bei ungeeigneten Temperaturen, sowie das Behandeln des Gold-Silberkorns mit Salpetersäure beim Scheiden.

Bock (S. 250) hat nun die Mängel des Probirverfahrens noch einmal eingehend untersucht und sich bemüht, dasselbe in der Art zu modificiren, dass sowohl die Verluste bei der Inquartirung mit Silber wie auch diejenigen bei der Scheidung vermieden werden. Der Genannte zeigt zunächst die Schwierigkeiten, denen man bei der Darstellung des Controlgoldes begegnet, und theilt bei dieser Gelegenheit die Methode mit, deren er sich zur Analyse eines als rein geltenden Goldes, das entweder im gefällten oder im geschmolzenen Zustande vorliegt, bedient.

2 bis 3 g der Probe werden in bekannter Weise gelöst, und die Lösung nach Abfiltrirung von etwa gebildetem Chlorsilber so weit eingedampft, bis sich eben metallisches Gold abscheiden will. Nachdem man die Abdampfung auf Zusatz von 10 ccm Salzsäure wiederholt hat, verdünnt man sofort mit einer concentrirten, heissen Lösung von Oxalsäure, rührt um und bringt den Inhalt der Schale ohne Verlust in das Becherglas, in dem sich noch überschüssige Oxalsäurelösung befindet, und lässt das Ganze zum Ausscheiden des Goldes einige Tage stehen. Nach vollendeter Ausfällung reibt man das an den Wandungen haftende Gold herunter, löst ausgeschiedene Oxalsäure durch Erhitzen, filtrirt in ein geräumiges Becherglas, ohne den Goldschlamm aufs Filter zu bringen und wäscht mit kochendem Wasser und durch Decantiren so lange, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Das Filtrat (A) wird vorläufig bei Seite gesetzt.

Den Goldschlamm erhitzt man mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) zum Kochen, verdünnt mit etwas kochendem Wasser und filtrirt durch dasselbe Filter in ein zweites Becherglas, wiederholt das Kochen mit Salpetersäure noch zweimal und wäscht wieder mit kochendem Wasser

und unter Decantiren bis zur Neutralität. Darauf übergiesst man das Gold mit Ammoniak, lässt das Gefäss gut bedeckt etwa eine Stunde stehen und prüft den ammoniakalischen Auszug durch Ansäuern mit Salpetersäure auf etwa noch vorhandenes Chlorsilber, dessen Anwesenheit nicht ausgeschlossen ist, da im Goldchlorid etwas Chlorsilber gelöst bleiben kann, das sich später durch Oxalsäure wieder ausscheidet. Die salpetersaure Lösung (nach dem eventuellen Abfiltriren des Chlorsilbers) wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem Tropfen Salpetersäure aufgeweicht, mit etwas heissem Wasser verdünnt und mit der Flüssigkeit (*A*) vereinigt, nachdem diese durch Schwefelwasserstoff fast gesättigt worden ist. Man fährt mit dem Einleiten des Gases noch einige Zeit fort und überlässt das Glas etwa zwei Tage der Ruhe, wonach die als Trübung in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefelmetalle sich als schwacher Beschlag am Boden abgesetzt haben. Dieselben werden abfiltrirt und gut ausgewaschen. Darauf schliesst man den Trichter unten ab und löst mit heisser Salpetersäure die Sulfide sofort wieder auf. Die Lösung lässt man in eine Porcellanschale laufen, verascht das gut ausgewaschene Filter und bringt die Asche ebenfalls in die Schale.

Das Filter mit den Sulfiden direct einzuäschern, was einfacher wäre, ist deshalb nicht thunlich, weil dasselbe etwas bei früheren Filtrationen durchgelaufenes Gold enthalten kann. Es würden beim Veraschen des Filters mit den Gesammtschwefelmetallen diese sich in der Hitze mit dem Golde vereinigen und dann die Trennung im regulinischen Zustande unmöglich machen, während nach der vorherigen Behandlung mit Salpetersäure das Gold isolirt vorhanden ist.

Der Schaleninhalt, welcher also, neben etwas Gold, aus der Lösung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe besteht, wird eingedampft, um den Schwefel abzuscheiden, mit einem Tropfen Salpetersäure und etwa 30 ccm Wasser aufgenommen, in ein etwa 100 ccm fassendes Bechergläschen filtrirt, mit noch einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert, auf etwa 50 ccm verdünnt und der Elektrolyse unterworfen. Da es auf Abscheidung sehr geringer Mengen von Metall ankommt, so ist auf die Verwendung von möglichst kleinen Filtern und möglichst wenig Waschwasser Bedacht zu nehmen. Das Filtrat von der Schwefelwasserstoffgruppe kann noch Nickel enthalten, falls man genügend Salpetersäure angewandt hatte, während anderenfalls die Schwefelammoniumgruppe in Oxalsäure mit Schwefelwasserstoff ausfällt. Man versetzt daher das ammoniakalisch gemachte Filtrat mit Schwefelammonium und lässt das Schwefelnickel absetzen.

Zur Elektrolyse bedient sich Bock zweier Platinbleche als Elektroden, welche nicht ganz $^1/_{20}$ mm dick sind, ca. 1400 qmm Oberfläche besitzen und je 0,55 g wiegen, so dass sich das Gewicht derselben auf einer empfindlichen Wage bis auf $^1/_{20}$ mg bestimmen lässt. Die Bestimmung des Bleies, für welche, nach dem Autor, bei einer

Menge von 4 mg die Anode zu klein ist, liesse sich ohne Zweifel auf dieser Anode bewirken, wenn dieselbe mattirt wäre.

Da es nur darauf ankommt, die Gesammtmenge der fremden Metalle zu kennen, so hat man das Gewicht des an der Anode ausgeschiedenen Bleisuperoxyds mit 0,866 zu multipliciren und dem Gewichte der Metalle an der Kathode hinzuzufügen.

Bock empfiehlt, die Elektrolyse nicht über Nacht vor sich gehen zu lassen, da wegen des geringen Volumens der Lösung nur wenig freie Salpetersäure vorhanden sein kann, diese somit bald zersetzt sein und das Bleisuperoxyd nicht an der Anode haften würde. Man ist deshalb genöthigt, von Zeit zu Zeit einen Tropfen starke Salpetersäure zuzusetzen.

Nachdem die aus saurer Lösung fällbaren Metalle abgeschieden sind, verdampft man die Lösung, welcher man das etwa ausgeschiedene Schwefelnickel (s. oben) hinzugefügt hat, macht ammoniakalisch, filtrirt nöthigenfalls, setzt etwas Ammoniumnitrat hinzu und fällt das Nickel, womit die Analyse ihr Ende erreicht haben dürfte, da anderweitige Metalle wohl kaum noch vorhanden sind. Der effective Feingehalt des Goldes ergiebt sich aus der Differenz zwischen der Einwage und dem gefundenen Gesammtgewichte der fremden Metalle.

Mit Hülfe dieser jedenfalls rationellen Analysenmethode hat Bock nun eine Anzahl von Goldproben controlirt und zahlenmässig festgestellt, wie viel Gold durch Verflüchtigung, wie viel durch die Capelle (Capellenraub) verloren geht, und wie viel fremde Metalle bei der Scheidung ungelöst bleiben, also als Gold in Anrechnung kommen. Da das letztere Plus in der Regel grösser ist als der Verlust, so ergiebt sich in den meisten Fällen ein Uebergewicht.

Bezüglich der Verflüchtigung des Goldes wurde in Uebereinstimmung mit anderen Autoren constatirt, dass sie leichter vor sich geht, als allgemein angenommen wird. Setzt man z. B. Feingold auf einer Capelle zum Schmelzen in den Muffelofen, dann ist die Capelle schon purpurn gefärbt, bevor das Metall flüssig wird.

Es beweist diese Thatsache, dass das Gold in hoher Temperatur nicht vollständig unempfindlich für Sauerstoff ist. Und da Silber noch weit empfänglicher für Sauerstoff ist, so besteht der Capellenraub aus den vom Bleioxyd in die Capelle mit fortgespülten Oxyden des Goldes und Silbers, wobei aber vom letzteren 60 mal mehr eingesogen wird als vom Gold.

Die von Bock vorgeschlagenen Verbesserungen der Probirmethode bestehen nun in der Vermeidung des Goldverlustes beim Zusammenschmelzen und in der vollständigen Auflösung der fremden Metalle beim Scheiden.

Ersteres wird dadurch erreicht, dass man das Zusammenschmelzen des Goldes mit dem Silber nicht auf der Capelle, sondern in kleinen

Graphittiegelchen vornimmt. Die Wägung vor und nach dem Zusammenschmelzen zeigt auch nicht den mindesten Verlust an. Behandelt man aber diese Legirung behufs Bestimmung des Goldes in der üblichen Weise mit Salpetersäure, so fällt das Gewicht des zurückbleibenden Goldes höher aus als die Einwage, ein Plus, welches nur durch nicht gelöstes Silber oder Blei entstehen kann.

Um auch diesen Fehler zu eliminiren, benutzt Bock bei der Scheidung den elektrischen Strom.

Bringt man Gold als Anode in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 in den Stromkreis, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine opalisirende Färbung an, die sich noch bis zur Undurchsichtigkeit steigert. Unterbricht man den Strom, dann klärt sich die Flüssigkeit alsbald wieder unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages von metallischem Gold, während die Kathode absolut goldfrei bleibt, woraus hervorgeht, dass unter diesen Bedingungen kein Gold gelöst wird.

Verwendet man als Elektrolyten nur mit Salpetersäure angesäuertes Wasser, so bleibt dasselbe klar, das Gewicht des Goldes bleibt unverändert, während Silber und alle anderen Metalle (ausser Blei) sich an der Kathode bezw. in der Lösung wiederfinden.

Die Goldprobe für Bank- und Münzmetall gestaltet sich demnach folgendermaassen (für Erze und Rohproducte ist die alte Methode wohl noch brauchbar. Vergl. übrigens Smith S. 251).

Zwei Proben, jede von 500 mg Feingold, werden mit je 1300 mg Silber in vorher erwärmten Graphittiegeln unter Bedeckung zusammengeschmolzen, die erhaltenen Metallkörner in üblicher Weise gestreckt, gerollt und abermals geschmolzen, um eine homogene Legirung zu gewinnen. Jedes der Gold-Silberkörner wiegt genau 1800 mg wie bei der Einwage. Nachdem dieselben in der üblichen Weise gerollt und geschieden sind, werden die Röllchen in einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure, spec. Gewicht 1,2, und 6 Vol. Wasser der Wirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher etwa die Stärke des bei der Kupferfällung gebräuchlichen hat (d. i. $ND_{100} = 0{,}5$ bis 1 Amp.).

Nach etwa zehn Minuten wird das die Röllchen enthaltende, als Anode dienende Platingefäss mit Wasser abgespült, darauf in ein anderes, kochendes Wasser enthaltendes Gefäss eingetaucht, einige Stunden unter Kochen darin belassen, dann nochmals abgespült, worauf die Röllchen in Thontiegeln getrocknet und geglüht werden. Resultat bei Anwendung von chemisch reinem Golde genau 1000 mg. Wird in den Röllchen Blei vermuthet, so ist eine zweite Elektrolyse in Salpetersäure erforderlich, bei welcher das die Röllchen enthaltende Platingefäss als Kathode fungirt.

Es leuchtet ein, dass auf diese Weise sich auch aus ausgefälltem Goldschlamm leicht chemisch reines Gold darstellen lässt.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Silber in Goldbarren, welche erhebliche Mengen von Kupfer oder Platin enthalten,

schmilzt Whitehead die Probe mit Cadmium zusammen und verfährt dabei in folgender Weise.

500 mg Gold werden mit 10 g Cyankalium in einem Porcellantiegel über einem Bunsenbrenner oder besser über einem Gebläse erhitzt, bis das Cyankalium geschmolzen ist. Darauf fügt man 1 g Cadmium hinzu, welches schnell sich mit dem Golde zu einer glänzenden Legirung vereinigt, die man durch Schütteln des Tiegels homogen macht. Die auf Porcellan ausgegossene Legirung bildet nach dem Erstarren eine zusammenhängende Masse, welche leicht vom Cyankalium getrennt werden kann. Man wäscht sie mit warmem Wasser ab, trocknet und führt sie im Stahlmörser durch einige Hammerschläge mit leichter Mühe in Pulver über.

Man bringt das Metallpulver in eine Stöpselflasche, giebt 1004 g reines Silber hinzu und übergiesst mit 10 ccm Salpetersäure von 32° Bé. Nach vollständiger Lösung wird abgekühlt, mit 100 ccm Normalkochsalzlösung versetzt, geschüttelt und der Rest des gelösten Silbers mit Zehntel-Normalkochsalz austitrirt.

Zur Controle löst man 1004 g des reinen Silbers in derselben Menge Säure und titrirt unter denselben Bedingungen wie vorhin. Aus der Differenz der beiden Titrationen erfährt man die in 500 mg des untersuchten Goldes enthaltene Menge Silber, die, mit 2 multiplicirt, den Gehalt in 1000 ergiebt.

Eine Legirung habe z. B. bei der Cupellation annähernd 0,035 g Silber in 1000 g ergeben. Dann enthalten die 500 g der Probe circa 17,5 mg Silber und man hat nach Herstellung der Cadmiumlegirung noch 986,5 mg reines Silber hinzuzufügen, um annähernd 1004 mg Silber in Lösung zu haben. Hat man nun 4,5 ccm Zehntel-Normalkochsalzlösung verbraucht, und bei der Controlprobe, mit 1004 g reinem Silber, 3 ccm Kochsalz, so enthalten die 500 mg der Legirung 1,5 g Silber mehr als die Controllösung, also 1005,5 mg. Zieht man hiervon die 986,5 mg zugesetzten Silbers ab, so ergiebt sich, dass die Probe 19 mg Silber enthält. Der wirkliche Gehalt der Legirung ist also 38 mg Silber in 1000.

Falls die Legirung kein Kupfer enthält, so setzt man beim Schmelzen zweckmässig 50 mg hinzu, weil die Kupfer-Cadmiumlegirung sehr spröde ist und sich leicht zu Pulver zerschlagen lässt.

Der Zusatz des reinen Silbers beim Schmelzen hat den Zweck, einen reichlichen Chlorsilberniederschlag zu erzeugen, welcher sich beim Schütteln schnell absetzt, was bei dem geringen Niederschlage, den der Silbergehalt der Legirung allein bilden würde, nicht der Fall ist. Man kann auch die Lösung der Goldcadmiumlegirung ohne Silberzusatz mit Rhodankalium unter Anwendung von Eisenoxydsalz als Indicator titriren, wobei das Cadmiumnitrat nicht im mindesten störend wirkt.

Die Vorzüge dieses Verfahrens sind folgende:

1. Durch den Zusatz von Cadmium wird das vorhandene Silber in der Legirung gewissermaassen in einen Zustand der Verdünnung übergeführt, welcher seine vollständige Löslichkeit in Salpetersäure jeder Stärke erleichtert.

2. Das Metallkorn lässt sich infolge seiner Sprödigkeit leicht zu Pulver zerschlagen und wird in diesem Zustande schneller von der Säure gelöst.

3. Hohe Temperatur und besondere Einrichtungen, wie sie das Cupellationsverfahren erfordern, sind überflüssig; ein einfacher Bunsenbrenner genügt zur Erzeugung der Schmelztemperatur, und eine Normalsalzlösung zur quantitativen Bestimmung des Silbers [1]).

Für Laboratorien, welche sich nur gelegentlich mit einer Gold-Silberscheidung zu befassen haben, empfiehlt Crookes [2]) das folgende Verfahren.

Die gepulverte Cadmiumlegirung, welche aus 500 mg der Probe, wie vorhin angegeben, hergestellt wurde, wird mit 15 ccm Salpetersäure von 32° Bé. zehn Minuten lang gekocht, die Säure abgegossen und das Kochen mit 15 ccm derselben Säure zehn Minuten lang wiederholt. Man giesst die Säure zu der vorhin abgegossenen Menge, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht das rückständige Gold über dem Gebläse und zieht von seinem Gewichte 0,25 mg für zurückgehaltenes Cadmium ab. Das so erhaltene, verdoppelte Gewicht giebt den Feingehalt der Probe an.

Nachdem Säure und Waschwasser verdampft worden, wird das Silber entweder als Chlorid gewogen oder mit Rhodansalz titrirt.

Die bei quantitativen Löthrohrproben durch Abtreiben des Erzes erhaltenen Goldsilberkörner wiegen in der Regel 0,5 bis 1,5 mg und sind somit zu klein, um ohne Verlust auf nassem Wege geschieden zu werden. Richards [3]) bewirkt die Trennung auf trockenem Wege, indem er das Metallkorn auf der Holzkohle der oxydirenden Löthrohrflamme aussetzt und zunächst bei Gelbgluth (1100 bis 1200°) den grössten Theil des Silbers verflüchtigt. Um die letzten Antheile Silber, etwa 5 Proc. der ganzen Menge, zu verflüchtigen, muss die Temperatur bis zur Weissgluth (1500°) gesteigert werden. Nachdem alles Silber verdampft ist, beginnt auch das Gold sich zu verflüchtigen, was an der schwach gelben Färbung, welche die weisse Holzkohlenasche annimmt, zu erkennen ist. Das Auftreten dieses Goldbeschlages, dessen Menge nach den Versuchen von Richards gänzlich vernachlässigt werden kann, ist das Zeichen der vollständigen Entfernung des Silbers. Wird nach Abtreibung der grössten Menge des Silbers das Körnchen zu klein (kleiner als $^1/_4$ mm im Durchmesser), so wird die weitere Behandlung

[1]) Crookes, Select Methods, 3. Aufl., S. 433 (1894). — [2]) Loc. cit. — [3]) Chem. News 74, 2 (1896).

schwierig, weil das Korn von der schmelzenden Holzkohlenasche eingehüllt wird. Alsdann setzt man ein gemessenes Körnchen reinen Goldes hinzu und führt das Abtreiben des Silbers zu Ende. Bei der schliesslichen Gewichtsbestimmung des Goldkornes durch Messen ist das Gewicht des Goldzuschlages in Abzug zu bringen.

Da zur Ausführung der vorstehend beschriebenen Goldprobe, die, wenn sie mit den von Richards ausführlich beschriebenen Vorsichtsmaassregeln angestellt wird, gute Resultate giebt, immerhin eine gewisse Geschicklichkeit und Uebung in der Handhabung des Löthrohres gehört, so hat Borchers[1]) einen kleinen elektrischen Ofen construirt, vermittelst dessen die Temperatur sich leichter reguliren lässt als mit einer Löthrohrflamme, Fig. 22.

Ein 6 bis 8 mm dicker Kohlenstab *k* wird zwischen die Enden zweier etwa 40 mm dicken Kohlenstücke *KK*, welche den Strom zuleiten, ein-

Fig. 22.

geklemmt. Dieser zum Aufnehmen des Goldkorns bestimmte Kohlenstab *k* ist zum Theil ausgehöhlt und befindet sich im Inneren eines Chamottetiegels *C*, auf dessen Boden man einige Stücke Holzkohle wirft, um den Kohlenstab *k* vor zu schnellem Verbrennen zu schützen. Der linke Kohlenhalter ist verschiebbar und kann mittelst der Schraube *S* behufs Festhaltens des Kohlenstabes *k* gegen diesen angedrückt werden.

Eine Stromdichte von 5 Amp. pro Quadratmillimeter Querschnitt an der ausgehöhlten Stelle von *k* ist ausreichend, und ein Kohlenstab von 6 bis 8 mm wird selbst da, wo er durch die Aushöhlung auf etwa zwei Drittel seines Durchmessers reducirt ist, lange genug halten, um Richard's Versuch auszuführen. — Der Ofen ist zu manchen anderen ähnlichen Versuchen geeignet. Die Aushöhlung von *k* kann mit Magnesia ausgekleidet werden, wenn der Contact der Probe mit der Kohle verhindert werden soll.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 85 (1896 — 1897).

Platin.

Qualitativer Nachweis und Trennung.

Das Metall wird von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen. Ueber die Löslichkeit des Platins bei Gegenwart von Silber s. S. 280. Von Königswasser wird Platin namentlich beim Erwärmen leicht gelöst und bildet, nach dem Verjagen der Salpetersäure, Wasserstoffplatinchlorid oder die Platinchlorwasserstoffsäure, $H_2PtCl_6 + 6H_2O$ (gewöhnlich als Platinchlorid bezeichnet), die einzige lösliche Verbindung, welche für die Analyse in betracht kommt.

Chlorkalium sowie Chlorammonium fällen aus der concentrirten Lösung gelbe, krystallinische Niederschläge von Kalium- bezw. Ammoniumplatinchlorid, K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$. Verdünnte Lösungen verdampft man am besten auf Zusatz eines der beiden Salze im Wasserbade, wobei der Niederschlag sich ausscheidet; durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol wird er vom Ueberschuss des Fällungsmittels befreit. Beim Glühen hinterlässt das Ammoniumplatinchlorid Platinschwamm, das Kaliumsalz Platin und Chlorkalium.

Schwefelwasserstoff färbt die angesäuerte Platinlösung in der Kälte braun und fällt nach einiger Zeit schwarzes Schwefelplatin, PtS_2. Beim Einleiten in die erhitzte Lösung entsteht der Niederschlag sogleich. Derselbe wird von Salzsäure und von Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber von Königswasser.

Was die Löslichkeit des Schwefelplatins in Alkalisulfiden anbelangt, so hat Riban[1]) gezeigt, dass das Sulfid, mag es kalt oder in der Wärme des Wasserbades gefällt sein, so gut wie unlöslich ist, sowohl in Einfach- wie in Mehrfach-Schwefelammonium oder -Schwefelalkalien; dass aber die Gegenwart der Sulfide der Zinngruppe und der Kupfergruppe die Löslichkeit begünstigt: es löst sich erheblich in Mehrfach-Schwefelammonium oder -Schwefelalkali, wenn die Sulfide des Arsens, Zinns, Antimons und Goldes, entweder einzeln oder zusammen, zugegen sind, und zwar um so mehr, je grösser die Menge dieser Sulfide ist. Es löst sich merklich in Mehrfach-Schwefelammonium bei Gegenwart der Sulfide der Kupfergruppe, die Menge des dabei in Lösung gehenden Kupfers ist aber grösser als die des Platins. In Einfach-Schwefelammonium dagegen ist Schwefelplatin auch in Gegenwart der Metalle der Kupfergruppe so gut wie unlöslich.

[1]) Bull. de la Soc. chim. de Paris 28, 241 (1877).

Eisenoxydulsalze reduciren die Platinlösung bei Gegenwart freier Mineralsäuren nicht (Unterschied von Gold). Ebenso fällen Oxalsäure und schweflige Säure kein Metall aus (Unterschied von Gold).

Aus dem, was vorhin über die Löslichkeit des Schwefelplatins in Schwefelalkalien gesagt wurde, ergiebt sich die Nothwendigkeit, das Platin im Verlaufe einer qualitativen Analyse sowohl in der Lösung, welche bei der Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelammonium resultirt, als auch in dem Rückstande zu suchen.

Zur Trennung des Platins von den Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns, mit welchen das Schwefelplatin zusammen durch Ansäuern der Schwefelammoniumlösung ausfällt, dienen dieselben Methoden, welche zur Trennung des Goldes, S. 246, angegeben wurden. Falls letzteres Metall zugegen ist, trennt man Gold und Platin, wie weiter unten angeführt wird.

Um den Theil des Platins, welcher mit den Sulfiden des Quecksilbers, Bleies, Kupfers etc. in Schwefelammonium ungelöst bleibt, nachzuweisen, verfährt Riban[1]) wie folgt. Man kocht die Sulfide mit Salpetersäure, welche höchstens mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, trocknet die hierbei unangegriffen zurückbleibenden Sulfide von Quecksilber und Platin, und bringt letztere in ein unten zugeschmolzenes enges Glasröhrchen. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Quecksilbersulfid und schlägt sich in Form eines Ringes auf den kälteren Theilen des Glases nieder, während das Platin in der Form von Platinsulfür zurückbleibt. Man schneidet den mit dem Quecksilbersulfid beschlagenen Theil der Röhre ab, löst den Beschlag in Königswasser und prüft auf Quecksilber. Den festen Rückstand von Platinsulfür, welcher als solcher von Königswasser kaum angegriffen wird, röstet man kurze Zeit, wodurch er in metallisches Platin verwandelt wird, das alsdann leicht zu identificiren ist.

Behufs Trennung des Platins von Gold löst man entweder die Sulfide oder die Metalle in Königswasser, verdampft die Lösung mehrmals auf Zusatz von Salzsäure, bis alle Salpetersäure entfernt ist, und löst den Rückstand in Wasser. In dieser Lösung kann man entweder das Platin oder auch das Gold zuerst abscheiden. Ersteres geschieht, indem man die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung mit Chlorammonium fällt. Im Filtrat von Ammonium-Platinchlorid scheidet man das Gold mit Ferrosulfat ab.

Will man zuerst das Gold ausfällen, so versetzt man die salzsäurefreie Lösung der beiden Metalle mit Oxalsäure und erwärmt längere Zeit. Das Filtrat von Gold verdampft man auf Zusatz von Chlorammonium und fällt das Platin, wie S. 259 angegeben, als Ammonium-Platinchlorid. Handelt es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen von Platin, so verdampft man das Filtrat vom Gold, glüht die Oxalsäure fort und prüft den in Königswasser gelösten Rückstand.

---

[1]) Loc. cit.

Spuren von Platin lassen sich nach Field mit Jodkalium erkennen. Versetzt man eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit Jodkaliumlösung in geringem Ueberschuss, so wird das gebildete Platinjodid gelöst und färbt die Lösung dunkelroth, wenn dieselbe concentrirt war. Enthält die Lösung 0,0001 Thl. Platin, so ist die Farbe dunkelrosa, sehr ähnlich derjenigen des Kobaltnitrats. Bei einer Verdünnung von 1 : 2 000 000 entsteht noch eine deutliche Rosafärbung. Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure beschleunigt das Entstehen der Färbung. Salpetersäure darf in der Lösung nicht vorhanden sein. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Natriumsulfit oder -thiosulfat, Quecksilberchlorid heben die Färbung auf. Beim Erhitzen verschwindet sie ebenfalls [1]).

Da man bei wissenschaftlichen Arbeiten in erster Linie sich auf die Reinheit der Platingefässe verlassen muss, die Reinigung derselben nach dem üblichen Verfahren aber schwierig ist, so möge hier das Mittel Platz finden, welches Stas bei seinen „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen etc.", deutsch von Aronstein (1867), S. 2, anwandte. Stas fand, dass das im Handel vorkommende Platin von einem Eisengehalt weder durch Salzsäure, noch durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat, dagegen wohl durch Einwirkung von Salmiakdampf in der Glühhitze, befreit werden kann. So lange das Chlorammonium sich noch schwach gelb färbt, enthält das Metall sicher noch Eisen. Das Platin wird dabei matt und viel weisser. Will man in den auf diese Weise gereinigten Gefässen Wägungen vornehmen, so muss man das Metall erst poliren, was mit Hülfe eines Opals auf der Drehbank geschieht.

Reines Platin darf weder an Salzsäure noch an Salpetersäure, mit welchen man es nach einander kocht, etwas abgeben; die Säuren dürfen sich daher weder färben, noch einen Verdampfungsrückstand hinterlassen.

An Stelle von Chlorammonium benutzt Sonstedt das Doppelsalz Ammonium-Magnesiumchlorid, welches er im Platingefässe ungefähr eine Stunde lang bis zum Schmelzpunkte des Gusseisens erhitzt. In dieser Verbindung ist das Chlorammonium weit weniger flüchtig als in reinem Zustande und seine Wirkung daher länger andauernd. Ausserdem kommt aber nach Verflüchtigung des Ammoniumsalzes das bei der Zersetzung des Chlormagnesiums frei werdende Chlor noch zur Wirkung. Das Verfahren dient nicht allein zur Entfernung von Eisen, sondern giebt auch Tiegeln, welche durch die Einwirkung der Gasflamme missfarbig und spröde geworden sind, oder solchen, welche beim Schmelzen von Silicaten mit Soda angegriffen wurden, ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder. Sonstedt hebt hervor, wie leicht Platin Unreinigkeiten aufnimmt, wenn es in Berührung mit Substanzen erhitzt wird, welche nur Spuren der verunreinigenden Stoffe

---

[1]) Crookes, Select Methods, S. 436.

enthalten. So wird, beispielsweise, bei dem üblichen Glühen in einem Bett von Magnesia, ein Platintiegel unrein und leichter, wenn die angewandte Magnesia nicht chemisch rein ist[1]).

Ein Verfahren, welches Garoide[2]) angiebt, um schadhaft gewordene Platintiegel oder Schalen selbst zu repariren, mag seiner Einfachheit wegen manchem Besitzer von Platingefässen nützlich sein. Man stellt sich durch Vollgiessen des Tiegels mit Gyps (oder mit Stuck, d. i. mit Leimlösung angerührter Gyps) eine Form her, nach deren gänzlichem Erhärten und Trocknen man den Tiegel, den Boden nach oben, auf eine feste Unterlage bringt, so dass die im Tiegel befindliche Gypsform als Amboss dienen kann. Dann giebt man einem Stückchen ziemlich dünnen Platinbleches mit der Scheere die zum Bedecken der schadhaften Stelle entsprechenden Dimensionen, reibt dasselbe, sowie die Umgebung der durchlöcherten Stelle mit Seesand blank, legt das Blech auf letztere und richtet die Flamme des Gasgebläses darauf. Sobald die möglich höchste Temperatur erreicht ist, vereinigt man durch einige Schläge mit einem Hämmerchen das Blech mit dem Tiegel, eine Operation, die auf der Schweissbarkeit des Platins beruht. Der Tiegel ist danach wieder zu allen Zwecken brauchbar.

Die Regenerirung der Wasserstoffplatinchloridlösung aus den Analysenrückständen ist eine in Laboratorien, in welchen das Reagens viel benutzt wird, häufig vorkommende Operation. Die Rückstände bestehen theils aus alkoholischer Lösung nebst den Waschflüssigkeiten, theils aus Niederschlägen, sowie aus pulverförmigem metallischem Platin. Man erhitzt die concentrirte Flüssigkeit in einer Porcellanschale bis zum Sieden und reducirt sie durch Versetzen mit einer Mischung von Soda und Glycerin oder Zucker. In die siedende Lösung trägt man den Niederschlag portionenweise ein und sorgt dafür, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die über dem schwarzen Niederschlag stehende Flüssigkeit klar und farblos oder schwach gelb gefärbt ist. Das Platinmohr wird durch Decantation gewaschen, bis alles Lösliche entfernt und Schwefelsäurereaction nicht mehr wahrzunehmen ist, darauf mit Salzsäure ausgekocht, um Eisen etc. zu entfernen, ausgewaschen und geglüht, um etwaige organische Substanzen zu zerstören. Zuletzt kocht man noch einmal mit concentrirter Salpetersäure aus und giesst ab. Das so gereinigte Metallpulver wird in der Schale mit etwa dem vierfachen Gewichte an reiner, concentrirter Salzsäure übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich 1 Thl. Salpetersäure zugesetzt. Man dampft, nachdem alles gelöst ist, soweit ein, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt. Man nimmt mit Wasser auf, filtrirt, verdampft wieder und erhitzt zur Umwandlung von Platinchlorür in Chlorid mit rauchender Salzsäure und etwas Salpetersäure. Schliesslich

---

[1]) Crookes, Select Methos, S. 436. — [2]) Derselbe, loc. cit., S. 753.

verjagt man die Salpetersäure durch abwechselndes Eindampfen mit Salzsäure und Wasser und concentrirt bis zur Krystallhaut.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Platins.

Die Abscheidung des Platins aus seinen Lösungen geschieht entweder durch Reductionsmittel oder den galvanischen Strom als Metall, oder häufiger durch Zusatz von Chlorammonium, als Ammoniumplatinchlorid, seltener durch Schwefelwasserstoff als Sulfid. Die einzige Wägungsform ist das metallische Platin.

Zur Abscheidung in der Form von Platinsalmiak versetzt man die concentrirte, nöthigenfalls durch Ammoniak annähernd neutralisirte Lösung mit so viel einer heiss gesättigten Lösung von Chlorammonium, dass beim Erkalten etwas von diesem Salz auskrystallisirt. Der Niederschlag wird mit einer concentrirten Salmiaklösung ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Das Glühen muss vorsichtig ausgeführt werden, damit die Chlorammoniumdämpfe nicht Theile des Niederschlages mitreissen. Grössere Mengen glüht man zuerst allein, fügt dann einige Krystalle reiner Oxalsäure hinzu und glüht wieder, wodurch die Zersetzung des Salzes erleichtert wird.

Behufs Trennung als Schwefelplatin von anderen Metallen leitet man in die heisse, saure Lösung Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung, wäscht das Sulfid mit Wasser aus und glüht nach dem Trocknen. Der Rückstand ist metallisches Platin.

Als Reductionsmittel können reine Metalle, wie Zink und Magnesium, benutzt werden, welche aus der angesäuerten Lösung das Platin in schwammförmigem Zustande ausfällen; man wäscht mit warmer Salzsäure, zuletzt mit Wasser aus, trocknet und glüht.

Die Reduction erfolgt schnell, wenn man zu der Lösung Natriumcarbonat im Ueberschuss, dann Ferrosulfatlösung setzt und einige Zeit kocht. Das Ferrohydroxyd wirkt hierbei als Reductionsmittel:

$$PtCl_4 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,Fe_2(OH)_4 + 2\,H_2O$$
$$= Pt + 4\,NaCl + 2\,Fe_2(OH)_6 + 2\,CO_2.$$

Nach erfolgter Reduction fügt man überschüssige Salzsäure zum Auflösen des Ferro- und Ferrihydroxyds hinzu, erwärmt wieder und wäscht das metallische Platin mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser aus.

Elektrolytische Bestimmung des Platins.

Sehr leicht lässt sich das Platin auf elektrolytischem Wege ausfällen. Während in der Kälte ein Strom von $ND_{100} = 0{,}1$ bis 0,2 Amp. das Metall als Platinmohr fällt, scheidet es sich aus einer mit 2 bis 3 Volumproc. Schwefelsäure versetzten, auf 60 bis 65^0 erwärmten Lösung unter der Einwirkung eines Stromes von $ND_{100} = 0{,}05$ Amp. und 1,2 Volt Spannung in vier bis fünf Stunden vollständig und dicht ab,

so dass man den Ueberzug auf der Schale nur mit Seesand und Wasser zu poliren braucht, um die Schale von neuem benutzen zu können [1]).

Nach den Ermittelungen im Laboratorium der Münchener technischen Hochschule kann die Menge des zu fällenden Platins bis 0,4 g betragen. Man versetzt die Lösung des Chlorids mit 2 Volumproc. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und elektrolysirt die erwärmte Flüssigkeit mit einem Strom von $ND_{100} = 0{,}01$ bis 0,03 Amp. Die Elektrodenspannung steigt dabei für 0,03 Amp. von anfänglich 0,05 Volt auf 1,7 Volt. Obschon ein chlorähnlicher Geruch während der ganzen Dauer der Operation auftritt, ist doch kein Angriff der Anode zu constatiren.

Das Auswaschen der Schale kann nach Stromunterbrechung geschehen. Um sicher zu sein, dass alles Platin abgeschieden ist, füllt man, nach dem Wägen der Schale, die abgegossene Lösung noch einmal in dieselbe, elektrolysirt eine Zeit lang und untersucht, ob eine Gewichtszunahme stattgefunden hat.

Quantitative Trennung des Platins.

Legirungen des Metalles mit Silber, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium erhitzt man in Form von dünnem Blech oder von Feilspänen mit concentrirter Schwefelsäure oder schmelzt sie mit Kaliumhydrosulfat, wobei das Platin zurückbleibt und die anderen Metalle in Sulfate verwandelt werden. Bei Anwesenheit von Blei ist der Rückstand mit einem der Lösungsmittel für Bleisulfat auszuziehen. Ueber das Verhalten der Platin-Silberlegirungen gegen Salpetersäure s. S. 280.

Die Trennung des Platins von Arsen, Antimon und Zinn kann durch Erhitzen der Sulfide im Salzsäurestrom bewirkt werden, siehe die Trennung des Goldes von denselben Metallen (S. 246).

Zur Trennung des Platins von Gold fällt man ersteres Metall aus der Lösung der Chloride durch Chlorammonium aus (S. 263). Das Filtrat wird zur Fällung des Goldes reducirt, wie S. 244 angegeben wurde.

Man kann auch aus der von Salpetersäure freien, salzsäurehaltigen Lösung der Chloride zuerst das Gold durch eine frisch bereitete Lösung von Ferrochlorid fällen. Aus dem Filtrate schlägt man das Platin durch Schwefelwasserstoff nieder und führt das Schwefelplatin durch Glühen in Metall über.

Eine Platinsilberlegirung kann auch wie eine Goldsilberlegirung durch verdünntes Königswasser geschieden werden, falls der Silbergehalt 15 Proc. nicht übersteigt, s. Gold, S. 245.

Das S. 241 beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Goldes kann auch zur Trennung desselben vom Platin benutzt werden, da letzteres Metall von Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge in der Kälte nicht gefällt wird. Im Filtrate vom Gold scheidet man das Platin mit Schwefelwasserstoff ab, glüht das Sulfid und wägt das metallische Platin.

---

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl. (1897).

Palladium.

Qualitativer Nachweis und Trennung.

Das Metall verhält sich gegen Säuren wesentlich anders als die übrigen Platinmetalle. Es löst sich in heisser Salpetersäure zu Palladiumoxydulnitrat, besonders leicht, wenn dieselbe salpetrige Säure enthält, oder wenn es mit Kupfer oder Silber legirt ist. In Schwammform löst es sich auch bei Luftzutritt in Salzsäure. In kochender concentrirter Schwefelsäure ist es wenig löslich, leichter in schmelzendem Kaliumhydrosulfat und in Königswasser. Die Lösung in Königswasser ist braun gefärbt und enthält Palladichlorid, $PtCl_4$, wahrscheinlich in der dem Wasserstoffplatinchlorid entsprechenden Verbindung.

Die Lösung des Chlorids ist sehr unbeständig und verwandelt sich leicht, schon wenn sie zum Sieden erhitzt wird, unter Abgabe von Chlor in Palladiumchlorür.

Aus der neutralen oder schwach sauren Lösung fällt Quecksilbercyanid einen schleimigen, gelblichweissen Niederschlag von Palladiumcyanür, $Pd(CN)_2$, in Wasser unlöslich, in Salzsäure schwer, in Ammoniak leicht löslich. Palladiumcyanür ist das einzige Cyanmetall, welchem durch Quecksilberoxyd das Cyan nicht entzogen werden kann. Die Reaction ist sehr charakteristisch und wird zu Trennungen benutzt. Eine ebenfalls charakteristische Reaction wird durch Jodkalium hervorgerufen, indem sich schwarzes Palladiumjodür, PdJ_2, bildet. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löst sich aber im Ueberschuss von Jodkalium mit dunkelbrauner Farbe.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren und neutralen Lösungen schwarzes Palladiumsulfür, unlöslich in Schwefelammonium, löslich in Kaliumsulfocarbonat (Unterschied von Blei, Kupfer, Wismuth), in Königswasser und auch in kochender Salzsäure.

Chlorkalium, zu der sehr concentrirten Lösung gesetzt, giebt goldgelbe Nadeln von Kaliumpalladiumchlorür, K_2PdCl_4, leicht löslich in Wasser, in absolutem Alkohol unlöslich.

Kaliumnitrit fällt aus concentrirten Lösungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Kaliumpalladiumnitrit, $K_2Pd(NO_2)_4$; derselbe ist in vielem Wasser löslich.

Natriumformiat reducirt die Palladiumlösungen in der Wärme zu schwarzem, metallischem Palladium.

Im Gange der Analyse fällt das Palladium durch Schwefelwasserstoff mit den Sulfiden der Kupfer- und Zinngruppe aus und bleibt beim Behandeln des Niederschlages mit Schwefelammonium als unlöslich bei der Kupfergruppe zurück. Die weitere Trennung wird unten beschrieben, wo auf die übrigen Platinmetalle Rücksicht genommen ist.

Zur Trennung von Kupfer benutzt man die Eigenschaft der Palladiumlösungen, nach dem Behandeln mit schwefliger Säure durch Rhodankalium nicht gefällt zu werden, während dabei das Kupfer als Rhodanür niedergeschlagen wird, s. S. 74.

Carey Lea bringt als empfindliches Reagens auf Palladium (aber auch auf andere Platinmetalle, vergl. Ruthenium) das Natriumthiosulfat in Anwendung. Man mischt im Reagensglas die Lösung dieses Salzes mit etwas Ammoniak und setzt einen Tropfen Palladiumlösung hinzu, so dass die Flüssigkeit nur eine schwach citronengelbe Färbung annimmt. Kocht man nun, so nimmt letztere schnell an Intensität zu und geht durch Braunroth in Schwarz über. Beim Verdünnen mit Wasser hellt die Flüssigkeit sich wieder auf.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Palladiums.

Das Metall wird stets als solches gewogen und kann auch in metallischem Zustande direct aus seinen Lösungen, in welchen es entweder als Chlorür oder als Oxydulnitrat enthalten ist, abgeschieden werden, indem man dieselben mit ameisensaurem Natrium erwärmt.

Gewöhnlich fällt man es als Palladiumcyanür aus seiner Chlorürlösung. Man neutralisirt die Lösung mit Natriumcarbonat nahezu vollständig (vergl. auch S. 294), versetzt mit einer Auflösung von Cyanquecksilber, treibt durch gelindes Erhitzen die Blausäure aus und wäscht den hellgelben Niederschlag nach dem Absitzen aus. Durch anfangs gelindes, zuletzt starkes Glühen über dem Gebläse verwandelt man das Cyanür in Metall.

Dieselbe Fällung dient auch als Trennung von vielen anderen Metallen, aber nicht von Kupfer. Von diesem kann es durch Natriumformiat oder durch schweflige Säure und Rhodankalium getrennt werden.

Von Metallen, die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht niedergeschlagen werden, kann Palladium als Sulfid abgeschieden werden. Die Lösung des letzteren in Königswasser wird dann mit Quecksilbercyanid gefällt.

Von Platin und Gold lässt sich Palladium durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat trennen, wobei es in Palladiumoxydulsulfat verwandelt wird.

Cohn und Fleissner[1]) gründen eine Methode der Trennung des Palladiums von Platin auf die Unlöslichkeit des Platinsalmiaks und auf die Löslichkeit des Ammonium-Palladiumchlorürs in einer concentrirten Salmiaklösung. In der abfiltrirten Lösung des letzteren Doppelsalzes wird alsdann durch Salpetersäure schwer lösliches Ammonium-Palladiumchlorid abgeschieden [Palladiumsalmiak, $(NH_4)_2PdCl_6$].

Die durch wiederholtes Eindampfen von Salpetersäure befreite Lösung der beiden Metalle wird mit 10 ccm einer 10 proc. Salmiaklösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft. Den Rückstand befeuchtet man mit einigen Tropfen Wasser, übergiesst mit einer 30 proc. Salmiaklösung, rührt um und lässt einige Zeit stehen, um den gelben Platinniederschlag sich vollständig bilden zu lassen. Man wäscht denselben anfangs mit Salmiaklösung, zuletzt mit Alkohol aus, bringt ihn feucht mit dem Filter in den Tiegel und äschert ihn ein.

Das Filtrat wird in nicht zu concentrirter Lösung mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure im Wasserbade langsam verdampft, wodurch ein schön krystallinischer, hochrother Niederschlag sich bildet, welcher leicht filtrirbar ist und mit einer concentrirten, kalten Salmiaklösung, die einige Tropfen Salpetersäure enthält, ausgewaschen wird. Unter gewissen Umständen, namentlich bei ungenügendem Salpetersäurezusatz, entsteht ein braunes, basisches Salz. Der rothe Niederschlag besteht aus Ammonium-Palladiumchlorid, $(NH_4)_2PdCl_6$, und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen tritt unter Rückbildung von Ammonium-Palladiumchlorür, $(NH_4)_2PdCl_4$, Lösung ein; auch Stehen der kalten Lösung bewirkt partielle Zersetzung.

Der Niederschlag wird, wie der Platinniederschlag, im Tiegel getrocknet und geglüht. Erscheint danach das Palladium bläulich, so rührt dieses von unvollständiger Reduction her. Man lässt in diesem Falle auf den warmen Metallschwamm etwas Leuchtgas strömen, wodurch er heftig erglüht und seine normale Beschaffenheit annimmt; hierbei findet auch noch eine geringe Gewichtsabnahme statt.

Diese Methode gestattet sowohl den qualitativen Nachweis der beiden Metalle, wenn dieselben in sehr geringen Mengen anwesend sind, als auch die quantitative Bestimmung derselben in Lösungen, welche die Metalle in den verschiedensten Verhältnissen enthalten. Andere Metalle, wie Eisen oder Kupfer, stören die Fällungen nicht.

Die elektrolytische Bestimmung des Palladiums erfolgt unter denselben Bedingungen wie die des Platins, S. 263. Ein Strom von $ND_{100} = 0{,}05$ Amp. bei 1,2 Volt Elektrodenspannung fällt das Metall als schön metallischen Ueberzug aus.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 17, 361 (1896).

Rhodium.

Qualitativer Nachweis und Trennung.

Rhodium, aus Lösungen ausgeschieden, ist in Salpetersäure und, bei Gegenwart von Luft, auch in Salzsäure etwas löslich.

Compactes Metall, wird von keiner Säure angegriffen; wenn es aber mit gewissen Metallen, wie Platin, Kupfer, Wismuth, Zink, legirt ist, wird es von Königswasser gelöst, während eine Legirung mit Silber oder Gold von letzterem Lösungsmittel nicht angegriffen wird. Aus dem Metall erhält man lösliche Verbindungen, indem man dasselbe, mit Chlornatrium, Chlorkalium oder Chlorbaryum gemengt, in Chlorgas erhitzt, wobei lösliche Doppelchloride entstehen; oder indem man das Metall mit Kaliumhydrosulfat schmelzt, wobei lösliches Doppelsulfat entsteht, das sich in Wasser mit rother Farbe löst. Auch durch wiederholtes Schmelzen mit Phosphorsäure oder sauren Phosphaten kann es in Lösung gebracht werden. Die erhaltenen rothen Lösungen der Rhodiumoxydsalze werden durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff langsam, unter Bildung von braunem Schwefelwasserstoff-Schwefelrhodium, gefällt [$Rh_2(SH)_6$]; vollständige Fällung wird selbst in der Wärme nur schwierig erreicht. Mit vielem Wasser gekocht, zerfällt diese Verbindung in Schwefelrhodium und Schwefelwasserstoff. Sie ist in Säuren und Schwefelalkalien unlöslich (s. übrigens Gibbs, weiter unten); Brom oder Königswasser lösen sie leicht.

Aus den Lösungen fällen Zink und andere Metalle schwarzes metallisches Rhodium. Versetzt man die Lösung des Natrium-Rhodiumsesquichlorids auf einmal mit einem grossen Ueberschuss von Kalilauge, so färbt sie sich nach und nach gelb, aber es entsteht beim Erhitzen keine Fällung. Tröpfelt man Alkohol in die alkalische Lösung, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwarze Ausscheidung von Sesquihydroxyd. Diese Reaction ist charakteristisch, weil die übrigen Platinmetalle unter gleichen Umständen nur beim Erhitzen abgeschieden werden.

Das Verhalten des Rhodiums gegen Kaliumnitrit, welches zu Trennungen benutzt wird, ist nach Gibbs [1]) das folgende. Fügt man

[1]) Amer. Journ. of Science [2] 34, 346 (1862).

Kaliumnitrit zu einer Lösung, welche das Rhodium als Sesquichlorid enthält, so entsteht anfangs keine Veränderung, aber beim Erhitzen wird die Lösung gelb, und beim Kochen oder beim Verdampfen zur Trockne fällt ein Theil des Rhodiums in Form eines hellgelben oder orangefarbigen, krystallinischen Pulvers aus, welches in heissem und kaltem Wasser sehr wenig, in heisser Salzsäure aber leicht löslich ist. Ein anderer Theil des Rhodiums bildet gewöhnlich ein gelbes, in Wasser lösliches, aber in Alkohol unlösliches Salz. Die Lösungen dieser beiden Salze sind sehr schwierig durch Kochen mit starken Säuren zersetzbar. Alkalisulfide fällen dunkelbraunes Schwefelrhodium, löslich in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels. Aus dieser Lösung fällen Säuren das Sulfid wieder aus. Natriumnitrit bildet ebenfalls ein lösliches und ein unlösliches Salz; kocht man dagegen die Rhodiumlösung kurze Zeit mit einem Ueberschuss des Nitrits, so wird bloss das lösliche Salz gebildet.

Das Claus'sche Salz, welches ebenfalls eine Rolle bei Trennungen spielt, ist ammoniakalisches Rhodiumsesquichlorid. Man erhält es durch Auflösen von Rhodium-Zink in Königswasser, Zusatz von Ammoniak bis zur Lösung des Niederschlages, Kochen und Concentriren der Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in Form eines hellgelben, krystallinischen Pulvers von der Zusammensetzung $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4$ ab. Dasselbe ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, in heissem leichter löslich; es löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure und in kochender Natronlauge. Reductionsmittel scheiden Rhodium ab; gegen Oxydationsmittel wie Königswasser, Salzsäure und Kaliumchlorat zeigt es sich sehr beständig.

Eine Lösung von frisch bereitetem Natriumhypochlorit bringt in einer neutralen oder schwach sauren Lösung des Ammonium-Rhodiumchlorids einen gelblichen Niederschlag hervor. Dieser löst sich in tropfenweise zugefügter verdünnter Essigsäure (1 : 5), wobei die Lösung sich intensiv orange färbt; darauf entfärbt sich dieselbe rasch, es entsteht ein grauer Niederschlag und zuletzt eine intensiv blaue Färbung.

Da das Rhodiumsulfid in Alkalisulfiden unlöslich ist (s. übrigens Gibbs, vorhin), so bleibt es im Analysengang neben dem Palladium bei den Sulfiden der Kupfergruppe. Bezüglich der Trennung s. weiter unten.

Als präparative Trennungsmethoden des Rhodiums vom Platin giebt Gibbs[1]) die folgenden an. Eine annähernde Trennung erreicht man durch sorgfältiges Auswaschen der Kalium- oder Ammoniumdoppelchloride der beiden Metalle mit kleinen Mengen kalten Wassers oder besser mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Kalium- oder Ammoniumchlorid, wobei das Rhodiumsalz in Lösung geht. Da die Doppelchloride der beiden Metalle nicht isomorph sind, so lässt sich durch Umkrystallisiren eine weitere Trennung erzielen.

[1]) Loc. cit. S. 350.

Besser als nach dieser gewöhnlich befolgten Methode erhält man Rhodium gänzlich frei von Platin, wenn man zunächst aus dem Gemenge der Ammoniumdoppelchloride das Rhodiumsalz durch Auswaschen mit einer Salmiaklösung so vollständig wie möglich entfernt und dann das Ammonium-Rhodiumchlorid auf Zusatz von Ammoniak verdampft. Hierdurch wird das vorhin erwähnte Claus'sche Salz gebildet, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Das Platin bildet unter diesen Umständen keine bestimmte oder krystallisirbare Verbindung.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wird das Rhodium immer als Metall abgeschieden und als solches gewogen. In Verbindungen, welche durch einfaches Glühen oder durch Glühen im Wasserstoffstrome metallisches Rhodium oder ein Gemenge desselben mit in Wasser oder Säuren löslichen Substanzen hinterlassen, wird das Rhodium auf diese Weise bestimmt. Als fein zertheiltes Metall erhält man es durch Reduction der Lösungen mit Ameisensäure oder Alkohol. Aus dem Rhodiumsesquioxyd-Kaliumsulfat, welches durch wiederholtes Schmelzen des Metalls mit Kaliumhydrosulfat entsteht, erhält man das Sesquioxyd, indem man die Lösung des Doppelsalzes mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzt, eintrocknet und den Rückstand glüht. Das nach dem Ausziehen der Masse mit Wasser zurückbleibende Sesquioxyd wird mit Salzsäure und Wasser gewaschen und durch Glühen im Wasserstoff in metallisches Rhodium übergeführt.

Das Rhodium bildet keine unlösliche Doppelverbindung mit Chlorammonium, welches Verhalten zur Trennung von Iridium, Platin und Ruthenium benutzt wird (vergl. weiter unten).

Iridium.

Qualitativer Nachweis und Trennung.

Das Metall wird weder im compacten Zustande noch als Schwamm, wenn letzterer bei der Reduction durch Wasserstoff stark geglüht wurde, von irgend einer Säure angegriffen, auch nicht von Königswasser, wodurch es sich von Gold und Platin unterscheidet. Das Iridiummohr, sowie mit viel Platin legirtes Iridium löst sich in Königswasser. Vom Rhodium unterscheidet sich das Metall dadurch, dass es von schmelzendem Kaliumhydrosulfat wohl oxydirt, aber nicht löslich gemacht wird. Zur Darstellung von löslichen Verbindungen erhitzt man das fein zertheilte, mit Kochsalz gemischte Metall im Chlorstrome, wodurch sich in Wasser mit tief rothbrauner Farbe lösliches Natrium-Iridiumchlorid bildet. Man kann das Metall auch mit Kalihydrat und Salpeter schmelzen, und die Schmelze, welche nur unvollständig in Wasser löslich ist, mit Königswasser erwärmen. Man erhält auf diese Weise eine schwarzrothe Lösung von Iridiumchlorid, $IrCl_4$, und Chlornatrium. Schwefelwasserstoff reducirt zunächst die Lösung des Iridiumchlorids zu Iridiumsesquichlorid, wobei Schwefel ausgeschieden wird und die Flüssigkeit sich olivengrün färbt. Bei längerem Einwirken wird Schwefeliridium, Ir_2S_3, als brauner, nach Bettendorf[1]) als hell orangegelber Niederschlag ausgefällt. Da Platin, Palladium, Rhodium, Osmium und Ruthenium schon als Sulfide gefällt werden, während Iridium erst zu Sesquichlorid reducirt wird, so gründet Bettendorf[2]) auf dieses Verhalten eine Trennung der genannten Platinmetalle von Iridium. Das Schwefeliridium ist löslich in Schwefelammonium.

Chlorkalium und Chlorammonium fällen aus concentrirten Lösungen des Iridiumchlorids Kalium- bezw. Ammonium-Iridiumchlorid als rothschwarze, in Chlorammonium unlösliche Niederschläge.

Wird die Lösung eines dieser Doppelsalze mit Kalium- oder Natriumnitrit versetzt, so wird das Doppelsalz zu Sesquichloridsalz reducirt, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die Lösung olivengrün wird, und zwar tritt der Farbenwechsel fast augenblicklich ein, wenn die Lösung erhitzt war:

$$2(2\,KCl, IrCl_4) + 2\,KNO_2 = 6\,KCl, Ir_2Cl_6 + 2\,NO_2.$$

Beim Abkühlen krystallisirt das gebildete Doppelchlorid aus.

---

[1]) Sitzungsber. d. Niederrh. Vereins f. Naturw. *1872*. — [2]) Loc. cit.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man zu der Lösung von Ammonium- oder Kalium-Iridiumchlorid einen Ueberschuss von Kaliumnitrit fügt und die Lösung einige Minuten lang kocht oder sie freiwillig verdampfen lässt. In diesem Falle wird die grüne Lösung gelb und enthält nun das gesammte Iridium in Form eines in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Salzes.

Beim Kochen der Lösung mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrit fällt indess ein Theil des Iridiums als schweres, schneeweisses Pulver aus, welches in kaltem Wasser unlöslich ist. Auch Salzsäure wirkt wenig auf dasselbe ein.

Die Unlöslichkeit dieses Niederschlages in Wasser und Säuren ist sehr charakteristisch, da die auf ähnliche Weise erhaltenen Salze der anderen Platinmetalle fast alle, entweder in Wasser oder in verdünnten Säuren, leicht löslich sind, ein Umstand, der zur Trennung derselben von Iridium benutzt wird. Natriumnitrit bildet mit Iridium unter denselben Umständen ein lösliches orangegelbes Salz. Keines von den beiden löslichen Doppelnitriten des Iridiums mit Kalium oder Natrium wird durch Alkalisulfide gefällt, selbst nicht beim Kochen. Das Natriumsalz wird durch Kochen mit Salzsäure leicht zersetzt unter Bildung von Natrium-Iridiumchlorid; das Kalisalz ist schwieriger zu zersetzen [1]).

Versetzt man die Natrium-Iridiumchloridlösung mit Kalilauge, so fällt anfangs rothes Kalium-Iridiumchlorid aus, welches sich aber in einem Ueberschuss der Lauge löst. Gleichzeitig wird die Lösung olivengrün und enthält jetzt Sesquichlorid. Beim Erwärmen wird die Farbe der Lösung immer heller, darauf rosa und violett, und zuletzt fällt unter Sauerstoffaufnahme blaues Iridiumhydroxyd aus (Unterschied von Platin).

Versetzt man die entfärbte Lösung mit einigen Tropfen Alkohol, so bleibt sie bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim Erhitzen fällt alles Iridium als schwarzes Sesquihydroxyd aus [2]).

Eisenoxydulsulfat entfärbt die Lösung beim Erhitzen, ohne dass Reduction zu Metall eintritt, ebenso wenig reduciren Oxalsäure und schweflige Säure (Unterschied von Gold).

Eine Lösung von Ammonium-Iridiumchlorid in heissem Wasser wird durch Oxalsäure zu Sesquichloridlösung reducirt, so dass dieselbe, da das Ammonium-Sesquichlorid leichter löslich ist, beim Abkühlen klar bleibt (Unterschied von Platin).

Zink reducirt zu schwarzem Iridium.

Wurde im Gange der Analyse das Iridium durch Schwefelwasserstoff gefällt, so geht es beim Behandeln des Sulfidniederschlages mit Schwefelammonium in Lösung. Aus dieser Lösung wird es durch Säuren zusammen mit den Sulfiden des Arsens etc., des Goldes und Platins ausgefällt. Wird dieses Gemenge nach der bei Gold, S. 246, beschriebenen Methode mit Chlorammonium und Ammoniumnitrat ge-

[1]) W. Gibbs, Amer. Journ. of Science [2] 34, 345 (1862). — [2]) Claus, Journ. f. prakt. Chem. 39, 105 (1846).

glüht, so bleibt das Iridium beim Gold und Platin zurück. Durch Behandeln mit verdünntem Königswasser gehen die beiden letzteren Metalle in Lösung.

Die präparative Trennung des Iridiums vom Platin geschieht nach Gibbs[1]) in folgender Weise. Die Lösung der Tetrachloride der beiden Metalle wird mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium gefällt. Je nach der geringeren oder grösseren Menge von Iridium ist das Salzgemenge orange bis fast schwarz gefärbt. Der zu feinem Pulver zerriebene Krystallbrei wird mit dem dreifachen Volumen kochenden Wassers übergossen und darauf mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit versetzt, bis die Flüssigkeit tief olivengrün gefärbt erscheint, wobei die grösste Menge der Säure durch, von Zeit zu Zeit hinzugefügtes, Kaliumcarbonat abgestumpft wird. Das Iridiumsalz wird sofort zu Sesquichloridsalz reducirt, während das Platinsalz als röthlich orangefarbiges Pulver zurückbleibt. Man giesst die Lösung ab und behandelt den Rückstand wieder mit heissem Wasser und Nitrit, welche Operation so oft zu wiederholen ist, als die Flüssigkeit grün gefärbt erscheint. Die Lösung setzt beim Abkühlen oder nach dem Abdampfen einen schönen Krystallbrei von Kalium-Iridiumsesquichlorid ab, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren gänzlich frei von Platin zu erhalten ist.

Der ungelöste Rückstand, sowie die Mutterlaugen enthalten neben einer grossen Menge Platin nur verhältnissmässig wenig Iridium. Wenn die absolute Menge des Platinsalzes nicht sehr bedeutend ist, so kann man dasselbe in siedendem Wasser auflösen, mit etwas Kaliumnitrit versetzen und die Lösung zum Krystallisiren hinstellen; das erhaltene Kalium-Platinchlorid enthält nur Spuren von Iridium.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren sind zwei Punkte zu beachten, damit dasselbe zu guten Resultaten führt. Erstens muss nur so viel Alkalinitrit zugesetzt werden, als nöthig ist, um das Iridium zu Sesquichlorid zu reduciren, aber kein Ueberschuss, damit die Bildung des Doppelnitrits von Iridium und Kalium vermieden wird. Mit Rücksicht auf diesen Punkt verdient das Natriumnitrit den Vorzug, weil dessen Doppelnitrit mit Iridium leicht, durch Kochen mit Salzsäure, zu Natrium-Iridiumchlorid zersetzt wird. Im Falle eines Ueberschusses von Nitrit kann alsdann die Mischung von Doppelchlorid und Doppelnitrit leicht in das Natrium-Iridiumsesquichlorid umgewandelt werden, wenn man mit Salzsäure kocht, mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Reduction durch vorsichtiges Hinzufügen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumnitrit bewirkt.

Der zweite Punkt betrifft den Fall, wo die Menge des Platins im Verhältniss zu der des Iridiums gross ist, wie dieses bei Lösungen vorkommt, welche nicht von Osmiridium, sondern von rohem Platinerz

---

[1]) Loc. cit. S. 346.

herstammen. Auch in diesem Falle ist das Verfahren anwendbar, insofern es sich nur um Gewinnung von reinem Iridium handelt. Dagegen wird hier die Reindarstellung des Platins sehr umständlich wegen der Schwierigkeit, ein so schwer lösliches Salz wie das Kalium-Platinchlorid in grösseren Mengen umzukrystallisiren. Demselben werden daher kleine Mengen des entsprechenden Iridiumsalzes stets anhaften.

Das vorstehend beschriebene Verfahren giebt chemisch reines Iridium in den Fällen, wo es sich nur um Trennung dieses Metalls von Platin handelt. Da es aber selten vorkommt, dass letzteres das einzige begleitende Metall ist, so wird folgende Methode häufiger anwendbar sein. Nachdem zunächst der grössere Theil des Platins, wie oben angegeben, abgeschieden wurde, wird die Lösung des Natrium-Iridiumsesquichlorids abfiltrirt, mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit versetzt und gekocht, bis sie hell orangegelb geworden ist. Zu der siedenden Lösung fügt man tropfenweise Schwefelnatrium (vergl. S. 272), so lange als dieses eine Trübung hervorbringt und bis eine kleine Menge des gefällten Platinsulfids gelöst ist. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter Salzsäure schwach, aber doch deutlich, angesäuert und das abfiltrirte Platinsulfid auf dem Filter ohne Unterbrechung mit heissem Wasser ausgewaschen. Man kocht das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure, concentrirt das entstandene Natrium-Iridiumchlorid, fällt es mit einer kalten, concentrirten Lösung von Chlorammonium und wäscht mit derselben Lösung aus. Wurde die Operation in der richtigen Weise durchgeführt, so hinterlässt dieses Salz beim Glühen reines Iridium. In allen Fällen empfiehlt es sich jedoch, die vom Platinsulfid abfiltrirte Lösung mit Natriumcarbonat zu neutralisiren, noch einmal auf Zusatz von wenig Natriumnitrit zu kochen, Schwefelnatrium hinzuzufügen und die Operation, wie vorhin beschrieben, zu wiederholen. Auf diese Weise erhält man das Iridiumsalz in chemisch reinem Zustande.

Präparative Trennung des Iridiums von Rhodium [1]. Man fügt zur Lösung der beiden Metalle überschüssiges Natriumnitrit und soviel Natriumcarbonat, dass die Lösung neutral oder alkalisch bleibt. Darauf wird gekocht, bis die Lösung hell oder dunkel orange geworden ist. Sollte die Farbe einen Stich ins Grüne zeigen, so muss mehr Nitrit hinzugefügt und von neuem gekocht werden. Hierdurch werden Rhodium und Iridium in lösliche Doppelnitrite verwandelt. Alsdann wird Schwefelnatrium vor und nach in kleinen Portionen zugegeben (vergl. S. 272), bis eine geringe Menge des gefällten Rhodiumsulfids sich in dem Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst hat. Man säuert schwach an, filtrirt und wäscht das dunkelbraune Rhodiumsulfid gut aus. Das Filtrat ist vollständig frei von Rhodium und wird, wie vorhin bei der Trennung des Iridiums von Platin angegeben, weiter behandelt.

---

[1] Gibbs, loc. cit. S. 352.

Das Rhodiumsulfid wird sammt dem Filter mit concentrirter Salzsäure behandelt und mit genügend Chlorammonium versetzt, um Ammonium-Rhodiumchlorid zu bilden. Dann wird Salpetersäure von Zeit zu Zeit in kleinen Mengen zugegeben, bis mit Hülfe der Wärme alles Rhodiumsulfid oxydirt und gelöst ist. Man filtrirt, verdampft zur Trockne und wäscht die löslichen Alkalisalze und die in der Form von Sulfat vorhandenen Spuren von Iridium mit kalter, concentrirter Salmiaklösung, in welcher das Ammoniumrhodiumchlorid unlöslich ist, aus. Das Rhodiumsalz lässt sich durch Umkrystallisiren weiter reinigen oder durch Verdampfen mit Ammoniak auf dem Wasserbade in das Claus'sche Salz überführen (vergl. S. 269). Iridiumsulfat giebt unter diesen Umständen keine basische Verbindung.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Iridiums.

Das Iridium wird nur als Metall gewogen, und für seine Bestimmung durch directes Glühen gilt dasselbe wie für Rhodium (S. 270).

Aus seinen concentrirten Lösungen fällt man es, nachdem man dieselben nöthigenfalls durch Abdampfen mit Königswasser in Chloridlösungen übergeführt hat, durch concentrirte Chlorammonium- oder Chlorkaliumlösung, auf ähnliche Weise wie das Platin. Man fügt starken Alkohol hinzu und wäscht das rothschwarze Doppelsalz mit Alkohol aus. Das Ammonium-Iridiumchlorid wird durch directes Glühen in Iridium verwandelt. Das Kaliumsalz glüht man im Wasserstoffstrome, wäscht das Chlorkalium aus, glüht wiederholt im Wasserstoffstrome und bestimmt das Gewicht des rückständigen Iridiums.

Auch durch Natriumformiat lässt sich das Metall aus seinen Lösungen ausfällen.

Von Metallen, welche mit Chlorammonium oder Chlorkalium lösliche Doppelsalze bilden, kann Iridium mittelst dieser Salze getrennt werden.

Die Trennung des Iridiums von Gold lässt sich wie diejenige des Platins, S. 264, durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung bewirken; das Iridium bleibt dabei in Lösung.

Zur Trennung des Iridiums von Platin, welche am häufigsten vorkommt, fällt man beide Metalle als Doppelchloride durch Salmiak, erhitzt vorsichtig im Tiegel bis zur Zersetzung der Doppelsalze und glüht schliesslich im Wasserstoffstrome. Darauf behandelt man das Gemenge der rückständigen Metalle mit Königswasser, welches mit dem vier- bis fünffachen Gewichte Wasser verdünnt ist, bei 40 bis 50°. Durch wiederholte Digestion löst sich das Platin, das Iridium bleibt zurück.

Auch auf elektrolytischem Wege kann Iridium von Platin getrennt werden, da unter den bei Platin, S. 264, angegebenen Strombedingungen das Iridium nicht abgeschieden wird.

Palladium wird von Iridium durch Cyanquecksilber getrennt (s. S. 266).

Osmium.

Qualitativer Nachweis und Trennung.

Erhitzt man ein wenig Osmium auf dem Rande eines Platinbleches im äusseren Saume einer nicht leuchtenden Gasflamme, so wird dieselbe oberhalb der Probe hell leuchtend, eine Reaction, durch welche sich noch Spuren des Metalls in osmiumhaltigem Iridium nachweisen lassen. In letzterem Falle tritt das Leuchten nur vorübergehend auf, kann aber aufs neue hervorgebracht werden, wenn man das Metall in die Reductions- und darauf wieder in die Oxydationsflamme bringt.

Das Metall oxydirt sich leicht zu Osmiumtetroxyd, OsO_4, auch Ueberosmiumsäure genannt; es ist dieses die beständigste, aus allen Osmiumverbindungen am leichtesten entstehende Verbindung, ein Körper von stark sauren Eigenschaften, welcher flüchtig ist und sich durch seinen höchst durchdringenden, stechenden, an Chlor und Jod erinnernden Geruch, sowie durch giftige Eigenschaften auszeichnet.

Im fein vertheilten Zustande oxydirt sich das Osmium, wenn es nicht stark erhitzt wurde, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam zu der erwähnten Verbindung, was sich durch den Geruch zu erkennen giebt. Bei 400° verbrennt es zu Ueberosmiumsäure. Erhitzt man das Pulver an der Luft an einer Stelle, so glimmt es fort und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Je dichter das Metall ist, um so höher muss die Temperatur sein, um es zu oxydiren.

In fein vertheiltem Zustande wird das Osmium durch Salpetersäure oder Königswasser zu Ueberosmiumsäure gelöst; nach heftigem Glühen aber wird es von diesen Säuren nicht angegriffen. Destillirt man die Lösung, so geht die Ueberosmiumsäure mit den Dämpfen über.

Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat, und leichter auf Zusatz von Kaliumnitrat oder -chlorat, wird Osmium oxydirt unter Bildung vor überosmiumsaurem Kalium. Destillirt man die gelöste Schmelze mit Salpetersäure, so findet sich die Ueberosmiumsäure im Destillate, ein Verhalten, welches für alle Osmiumverbindungen charakteristisch ist.

Die Lösung der Ueberosmiumsäure, welche wie die Verbindung selbst riecht und nicht sauer reagirt, wird nach dem Ansäuern durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefällt; das Osmiumtetrasulfid ist in Schwefelammonium und Schwefelkalium unlöslich.

Schweflige Säure färbt die Lösung der Ueberosmiumsäure gelb, dann braun, zuletzt tiefblau.

Das erwähnte Verhalten des Osmiums gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zeigt, dass man das Sulfid im Analysengange bei den Sulfiden der Kupfergruppe zu suchen hat. Die Trennung wird weiter unten angegeben, wo die sämmtlichen Platinmetalle berücksichtigt werden.

Die Reindarstellung von Kaliumosmat aus unreinem Salz bewirken Mohrat und Wischin[1]) in folgender Weise. Das Material wird mit Salpetersäure oder Königswasser destillirt und das Destillat in Kalilauge aufgefangen. Die so gewonnene dunkelbraune Lösung von überosmiumsaurem Kalium (Kaliumnitrat und Kaliumchlorid) wird, nach starkem Verdünnen, mit Alkohol reducirt und zum Auskrystallisiren des Kaliumosmats sich selbst überlassen. Das nach etwa einem Tage ausgeschiedene, aus schön carmoisinrothen kleinen Krystallen bestehende Salz, von der Zusammensetzung $K_2OsO_4, 2H_2O$, wird mit verdünntem Alkohol (1 : 1) ausgewaschen, wobei sich eine geringe Menge löst.

Die gewichtsanalytische Bestimmung geschieht stets durch Wägen des metallischen Osmiums. Zur Ausführung der Bestimmung trennt man das Metall, wenn nöthig, von anderen Metallen durch Destillation mit Salpetersäure oder Königswasser, fängt die Ueberosmiumsäure in Kalilauge auf, reducirt die Lösung mit etwas Alkohol zu Kaliumosmat und versetzt mit concentrirter Salmiaklösung, wodurch eine gelbe Verbindung, das Osmioxydiammoniumchlorid, $Os(NH_3)_4O_2Cl_2$, ausfällt, welche in Salmiaklösung unlöslich ist. Durch Glühen des Niederschlages im Wasserstoffstrome erhält man metallisches Osmium. Wegen der grossen Neigung des Osmiums, sich zu oxydiren, muss das Glühen dieser Verbindung, ebenso wie anderer, welche durch einfaches Glühen zu Metall reducirt werden, im Wasserstoff stattfinden, und zwar bei möglichst hoher Temperatur, wodurch das Metall dichter und weniger oxydirbar wird.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 153 (1893).

Ruthenium.

Qualitativer Nachweis und Trennung.

Königswasser wirkt sehr wenig auf Ruthenium ein, schmelzendes Kaliumhydrosulfat gar nicht. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es leicht oxydirt; Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat befördert die Oxydation zu Kaliumruthenat. Die Schmelze löst sich mit Orangefarbe in Wasser auf. Salzsäure fällt daraus Ruthensesquioxyd, das sich im Ueberschuss löst; die Lösung enthält alsdann Kalium-Rutheniumsesquichlorid, $4\,KCl$, Ru_2Cl_6.

Das durch Glühen des pulverförmigen Metalls an der Luft erhaltene Sesquioxyd ist unlöslich in Säuren.

Kalium-Rutheniumsesquichlorid entsteht auch durch Glühen des mit Chlorkalium gemischten Metalls im Chlorstrome. Die wässerige, orangegelbe Lösung des Salzes zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen, sie wird dunkler, zuletzt schwarz und undurchsichtig, und es scheidet sich ein schwarzer, voluminöser Niederschlag ab. Sogar die verdünntesten Lösungen des Salzes werden beim Erhitzen schwarz wie Tinte, eine Erscheinung, die als sehr empfindliche Reaction für Ruthenium gelten kann. Schwefelwasserstoff fällt nach längerem Einleiten einen Niederschlag, welcher aus einer dunkel gefärbten Schwefelverbindung besteht, die aber nicht der in Lösung befindlichen Oxydationsstufe des Rutheniums entspricht, und die von mitgefälltem Schwefel hell gefärbt erscheint. Die Lösung wird dabei schön lasurblau, was sehr charakteristisch für Ruthenium ist. Der Niederschlag löst sich nur wenig in Schwefelammonium.

Zink färbt die Lösung, infolge von Reduction zu Rutheniumchlorür, $Ru\,Cl_2$, erst lasurblau, schliesslich fällt Ruthenium aus, und die Flüssigkeit wird farblos.

Natriumformiat sowie Ferrosulfat entfärben die Lösung beim Erhitzen, scheiden aber kein metallisches Ruthenium ab. Rhodankalium erzeugt nach einiger Zeit Röthung, darauf tief purpurrothe und beim Erhitzen prachtvoll violette Färbung. Die Reaction ist charakteristisch, entsteht aber nicht, wenn andere Platinmetalle zugegen sind.

Eine Reaction, welche durch die Gegenwart anderer Platinmetalle nicht gestört wird, und welche gestattet, die geringsten Spuren von

Ruthenium neben grossen Mengen der ersteren nachzuweisen, wird von Gibbs[1]) in folgender Weise beschrieben. Fügt man eine Lösung von Kaliumnitrit im Ueberschuss zu einer Lösung von Rutheniumsesquichlorid (oder dessen Doppelsalz mit Chlorkalium oder Chlorammonium), so färbt sich die Flüssigkeit gelb oder orange, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Das durch die gelbe Farbe der Lösung charakterisirte Doppelnitrit von Ruthenium und Kalium ist auch in Alkohol löslich, und letzterer Eigenschaft verdankt die Reaction ihre Anwendbarkeit in Gegenwart anderer Platinmetalle.

Fügt man nämlich zu der Lösung dieses Doppelsalzes einige Tropfen Schwefelammonium, so färbt sie sich prachtvoll carmoisinroth.

Die Reaction wird zweckmässig wie folgt angestellt. Man neutralisirt zuerst die rutheniumhaltige Lösung mit Natrium- oder Kaliumcarbonat, wobei die Reaction alkalisch werden darf. Dann fügt man Kaliumnitrit hinzu, kocht einen Augenblick und fügt zu der vollständig abgekühlten Lösung einen oder zwei Tropfen farbloses Schwefelammonium. Beim Schütteln tritt die Färbung auf und nimmt in kurzer Zeit einen schönen tiefrothen Ton an.

Ist nur eine geringe Menge von Ruthenium vorhanden, oder sind grosse Mengen anderer Platinmetalle zugegen, so ist es besser, nach Zusatz des Nitrits, die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne zu verdampfen und die trockene und gepulverte Masse mit ein wenig Alkohol aufzunehmen. Die filtrirte alkoholische Lösung wird dann mit Schwefelammonium geprüft.

Aus der Lösung des Doppelnitrits wird das Ruthenium von Schwefelwasserstoff nach längerer Einwirkung vollkommen gefällt; Schwefelammonium bewirkt ebenfalls Fällung, aber der braune Niederschlag löst sich im Ueberschusse. Salzsäure schlägt das Schwefelruthen aus der Lösung nieder.

Chlorkalium und Chlorammonium geben in der concentrirten Lösung krystallinische, ins Violette spielende Niederschläge von Kalium- resp. Ammonium-Rutheniumsesquichlorid. Ruthenium bildet, wie Osmium, ein flüchtiges Oxyd, Rutheniumtetroxyd, auch Ueberrutheniumsäure, RuO_4, genannt, welche überdestillirt, wenn man in eine alkalische Lösung von Kaliumruthenat unter Erhitzen einen raschen Chlorstrom leitet. Die Verbindung verdichtet sich in Gestalt von gelben Tröpfchen, welche krystallinisch erstarren. Sie besitzt einen an die höheren Oxyde des Stickstoffs erinnernden Geruch und wirkt stark reizend auf die Lungen. Bei der qualitativen Analyse wird Ruthenium mit den Sulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe abgeschieden und bleibt bei der Behandlung des Niederschlages mit Schwefelammonium bei der in letzterem unlöslichen Gruppe zurück. Die Trennung ist weiter unten angegeben.

---

[1]) Amer. Journ. of Science [2] 34, 344 (1862).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Rutheniums wird dasselbe wie die übrigen Platinmetalle als Metall gewogen, nachdem es durch die weiter unten angegebenen Trennungen in die zum Glühen passende Verbindung übergeführt worden ist.

Einfluss der Platinmetalle auf die Goldbestimmung.

Vor der Analyse der Platinerze möge hier eine Arbeit von Přiwoznik[1]) über den Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Gold-Inquartirungsproben erzielbaren Resultate Platz finden. Da das Platin ein häufiger Begleiter des natürlich vorkommenden Goldes ist, so kann es sich leicht im Handelsgolde und im Münzgolde vorfinden, und es ist in der That darin nachgewiesen worden. Selbst das Handelssilber wurde platinhaltig befunden. Die constatirten Mengen betrugen allerdings im Münzgold nur 0,0053 Proc. und im Silber der Eifel 0,0058 Proc. Platin. Um nun das Verhalten des Platins bei dem Goldprobirverfahren zu erkennen, wurden Goldkupferlegirungen unter Zusatz von wechselnden Mengen von Platin in der üblichen Weise mit Silber und Blei auf der Capelle abgetrieben und die Goldröllchen sowohl mit Schwefelsäure, wie mit Salpetersäure ausgekocht.

Was die Anwendung der Schwefelsäure zur Trennung des Silbers vom Golde anlangt, so stellt Přiwoznik, gestützt auf Versuche, zunächst fest, dass dieselbe trotz entgegenstehender Meinungen ebenso genaue Resultate giebt, wie das Kochen mit Salpetersäure, wenn es sich um Scheidung von Legirungen handelt, die nur aus Gold und Kupfer, oder aus Gold, Kupfer und Silber bestehen. Dagegen haben sämmtliche Versuche mit platinhaltigen Legirungen ergeben, dass fast das gesammte Platin beim Gold zurückbleibt, so dass es also, wegen eines möglichen Gehaltes des zu prüfenden Goldes an Platin, in den Probirlaboratorien nicht rationell wäre, bei den Gold-Inquartationsproben Schwefelsäure zum Auskochen der Goldsilberröllchen zu verwenden.

Gegen Salpetersäure verhalten sich die Platin-Gold-Silberlegirungen verschieden, indem Platinmengen bis zu einem Gehalt von 2 Proc. sich vollständig in der Säure auflösen, der Feingehalt bei einem höheren Gehalte an Platin jedoch zu hoch gefunden wird.

Die Erklärung für die Löslichkeit des Platins in Salpetersäure, wenn es bis zu einer gewissen Menge neben in Salpetersäure löslichen Metallen, wie Silber (Kupfer etc.) vorkommt, findet der Genannte in folgenden Thatsachen. Löst man die Hydroxyde von Platinoxydul oder Platinoxyd in Salpetersäure auf und concentrirt die Lösungen, so zeigen letztere eine mehr oder weniger braune Färbung. Dagegen bilden die Auflösungen von Platinsilber in Salpetersäure ganz farblose

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 43, 272 (1895).

Flüssigkeiten. Concentrirt man letztere Lösung, so scheiden sich gelblichgrüne Krystalle von Silberplatinnitrit, $Ag_2Pt(N_2O_4)_4$, aus, woraus sich die Schlussfolgerung ergiebt, dass die bisher nicht erklärbare Löslichkeit des Platins in Salpetersäure, sobald dasselbe mit hinreichend viel Silber legirt ist, mit der Bildung des genannten löslichen Doppelsalzes aufs engste zusammenhängt. Auf dieses Verhalten gründet sich auch das von Chaudet[1]) empfohlene Verfahren, den Feingehalt solcher Goldsorten zu bestimmen, welche mehr als 2 Proc. Platin enthalten. Hiernach soll man die nach dem Abtreiben mit Blei und Silber hergestellten platinhaltigen Goldröllchen abermals mit Silber inquartiren, die Metallkörner strecken, mit Salpetersäure kochen und glühen. Wenn die Röllchen hierbei eine ungewöhnliche Gewichtsabnahme zeigen, so sind sie derselben Operation so oft zu unterwerfen, bis ihr Gewicht constant ist. Hierbei können aber durch Capellenraub und Verflüchtigung Verluste entstehen. Es empfiehlt sich daher eher das von Bock (S. 252) vorgeschlagene Schmelzen im Graphittiegel.

Ein Palladiumgehalt wirkt bei der Scheidung der Goldsilberlegirung nicht störend, da das Palladium in Salpetersäure löslich ist. Die Lösungen einer Silber-Palladiumlegirung sind, je nach der grösseren oder geringeren Menge von Palladium, rothbraun bis gelb gefärbt. Selbst Spuren des Metalls genügen, um der Salpetersäure eine tief weingelbe Farbe zu ertheilen, so dass die Farbe der zum Auskochen des Proberöllchens benutzten Säure die Gegenwart von Palladium anzeigt.

Iridium, welches in amerikanischen Münzmetallen ziemlich oft vorkommt, legirt sich bei der im Probirofen herrschenden Temperatur nicht mit dem Golde. Es bleibt beim Auskochen mit Salpetersäure zurück und würde also den Feingehalt zu hoch finden lassen. Zur Abscheidung desselben schmelzt man in der Münze der Ver.-Staaten die iridiumhaltigen Goldbarren mit 2 bis 3 Theilen Silber und lässt die geschmolzene Masse, nach dem Umrühren, im Schmelzofen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden stehen, wobei sich das Iridium vollständig zu Boden setzt. Die iridiumfreie Goldsilberlegirung wird hierauf der Affinage mit Schwefelsäure unterworfen[2]).

Rhodium dürfte, da es in compactem Zustande in Salpetersäure unlöslich ist, sich wie Iridium verhalten und seine Gegenwart daher den Goldgehalt zu hoch ausfallen lassen.

Von Ruthenium führt Přiwoznik an, dass die Gegenwart von Spuren dieses Metalls das beim Abtreiben mit Silber und Blei erhaltene Metallkorn matt und blumenkohlartig aufgebläht erscheinen lässt. Das Metall bekommt Neigung zum Spratzen und ist bunt angelaufen, was der grossen Affinität des Rutheniums zum Sauerstoff zuzuschreiben ist.

---

[1]) L'art de l'essayeur, deutsch von C. Hartmann. — [2]) Jahresber. über die Leistungen der chem. Technol. 23, 449 (1887).

Vom Osmium ist kaum eine Beeinflussung der Goldinquartationsproben zu befürchten, da es beim Erhitzen an der Luft leicht sich zur flüchtigen Ueberosmiumsäure oxydirt.

Einfaches Verfahren zur qualitativen Trennung der Platinmetalle.

Mylius und Dietz [1]) geben hierzu ein Verfahren an, von welchem jedoch zu bemerken ist, dass es nur zur ersten Orientirung des Analytikers bestimmt ist und keineswegs Anspruch auf einen genauen Scheideprocess machen soll.

Es wird vorausgesetzt, dass die sechs Platinmetalle, in der Gesammtmenge von etwa 1 g, sich neben Gold, Quecksilber und unedlen Metallen in neutraler oder saurer chlorhaltiger Lösung befinden.

Um Platinlegirungen in Lösung zu bringen, schliesst man sie durch Schmelzen mit Blei auf, wodurch Iridium mit Ruthenium in unlöslicher, die übrigen Metalle in löslicher Form erhalten werden. Die beiden ersteren werden dann, wie weiter unten angegeben, behandelt.

In grossen Umrissen besteht das Verfahren in folgendem: Zunächst wird Osmium mit Salpetersäure abdestillirt. Dann wird Gold durch Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Aether extrahirt.

Aus der vom Aether getrennten Lösung werden alsdann sämmtliche Edelmetalle (eventuell auch Zinn etc.) durch Reduction mit Ameisensäure abgeschieden.

Nachdem man Zinn etc. durch Salzsäure entfernt hat, schliesst man die Metalle durch Glühen mit Kochsalz und Chlor auf und erhält durch Behandeln mit Wasser eventuell einen unlöslichen Rückstand von Iridium und Ruthenium, der mit anderen Mengen dieser Metalle, wie weiter unten angegeben, zu verarbeiten ist, und eine Lösung, welche Platin, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Palladium enthält.

Aus letzterer Lösung fällt Salmiak die Doppelsalze von Platin, Iridium und Ruthenium, während Rhodium und Palladium gelöst bleiben.

Trennung von Platin, Iridium, Ruthenium. Man reducirt die Lösung der Doppelsalze mit salzsaurem Hydroxylamin, wodurch die Chloride von Iridium (und Ruthenium) zu Sesquichloriden reducirt und somit auf Zusatz von Salmiak nicht gefällt werden, während Platinsalmiak ausgeschieden wird.

Aus dem Abdampfungsrückstand der Iridium-Rutheniumlösung werden durch Glühen in Wasserstoff die Metalle reducirt, welche nach dem Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter das Ruthenium in wasserlöslicher, das Iridium in unlöslicher Form enthalten. Dem im Wasserstoff zu glühenden Rückstande fügt man den oben bei der Chloraufschliessung unlöslich gebliebenen Theil von Iridium und Ruthenium hinzu.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 3187 (1898).

Trennung von Rhodium und Palladium. Die Lösung wird mit Ammoniak verdampft, der Rückstand in Ammoniak gelöst. Aus der Lösung krystallisirt eine Rhodiumverbindung aus, während Palladium in der Mutterlauge bleibt.

Im einzelnen gestaltet sich die Analyse wie folgt.

Man destillirt die Lösung, welche alle Metalle enthält, mit verdünnter Salpetersäure in einer Retorte und fängt die Dämpfe in Natronlauge auf, an deren Gelbfärbung sich die Anwesenheit von Osmium schon zu erkennen giebt. Säuert man mit Salzsäure an, so bemerkt man den Geruch von Osmiumtetraoxyd (Ueberosmiumsäure); erwärmt man mit wenig Natriumthiosulfat, so entsteht ein brauner Niederschlag von Osmiumsulfid.

Die von Osmium befreite Lösung wird nach dem Erkalten mit kleinen Mengen von Aether (nöthigenfalls mehrmals) ausgeschüttelt, wobei sich der Aether durch Goldchlorid gelb färbt. Da aber bei Anwesenheit von Chromsäure oder Ferrichlorid, welche beide ebenfalls in den Aether übergehen, die Farbe des Goldchlorids verdeckt werden kann, so ist der entscheidende Nachweis des Goldes durch Reduction zu bewirken (S. 239 ff.).

Die vom Aetherauszuge getrennte Lösung wird nun mit Ammoniumacetat und Ameisensäure mehrere Stunden unter Anwendung des Rückflusskühlers gekocht, wodurch die sämmtlichen Edelmetalle reducirt werden. Das schwarze Metallpulver wird, nach dem Waschen mit Ammoniumacetat, getrocknet und im Porcellanschiffchen im Wasserstoffstrome geglüht. Hierbei sublimirt Quecksilber.

Der Rückstand wird zum Extrahiren von Zinn und anderen unedlen Metallen mit warmer Salzsäure behandelt, getrocknet und im Porcellanschiffchen durch schwaches Glühen in feuchtem Chlor aufgeschlossen. Löst sich der Rückstand nicht ganz in Wasser, so wird das Unlösliche von neuem aufgeschlossen etc., und ein schliesslich bleibender Rückstand, welcher Iridium und Ruthenium enthalten kann, zur späteren gemeinschaftlichen Verarbeitung mit ähnlichen Producten aufbewahrt.

Die meist rothbraune Lösung wird mit gesättigter Salmiaklösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag (*A*) entsteht, wodurch die Ammoniumdoppelsalze von Platin, Iridium und Ruthenium abgeschieden werden, während Rhodium und Palladium gelöst bleiben. Diese Trennung ist jedoch niemals vollkommen, da das Rutheniumsalz ziemlich löslich ist.

Um nun Iridium und Ruthenium von Platin zu trennen, löst man den Niederschlag in wenig warmem Wasser auf und versetzt die Lösung mit einer kleinen Menge von salzsaurem Hydroxylamin, wodurch Iridium- und Rutheniumtetrachlorid zu Sesquichloriden reducirt werden, welche beim Versetzen mit Salmiak nicht ausfallen, während Platinsalmiak abgeschieden wird. Es ist indess zu berücksichtigen,

dass die beiden ersteren Metalle aus concentrirten Lösungen ebenfalls als Ammoniumdoppelsalze ausgeschieden werden können. Der Platinsalmiak ist daher nöthigenfalls durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Zur Trennung des in Lösung gebliebenen Iridiums und Rutheniums verdampft man die Flüssigkeit, fügt den oben bei der Aufschliessung durch Chlor ungelöst gebliebenen Rückstand hinzu, glüht die Masse im Wasserstoff und schmelzt den Metallrückstand im Silbertiegel mit Aetzkali und Salpeter. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser geht Kaliumruthenat in Lösung, während blauschwarzes Pulver von Iridiumoxyd und saurem iridiumsaurem Kalium zurückbleibt.

Die Lösung (welche auch Iridium enthalten kann) wird mit Chlor gesättigt und aus einer Retorte destillirt, so lange das Uebergehende (Ruthentetroxyd oder Ueberruthensäure) gefärbt ist. Die Dämpfe streichen durch verdünnten, mit Salzsäure versetzten Alkohol, welcher sich gelbbraun färbt und das Ruthen als Chlorid enthält. Versetzt man die ammoniakalisch gemachte Lösung mit wenig Natriumthiosulfat und erwärmt, so tritt intensiv violettrothe Färbung auf.

Der iridiumhaltige Rückstand wird, mit Kochsalz gemengt, im Chlorstrome aufgeschlossen. Es bildet sich das Natriumdoppelchlorid, aus dessen dunkelbrauner, wässeriger Lösung durch Zufügen von Salmiak Iridiumsalmiak gefällt wird.

Das salmiakhaltige Filtrat vom Platin-Iridium-Rutheniumniederschlage (*A*), S. 283, wird zur Trennung des Rhodiums vom Palladium mit überschüssigem Ammoniak langsam zur Trockne verdampft und mit möglichst wenig warmer verdünnter Ammoniaklösung aufgenommen; etwa ungelöst bleibende dunkele Flocken, welche meist Ruthenium enthalten, werden abfiltrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Rhodium als Chloropurpureochlorid, $[Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6]$, in gelblichen Krystallen ab, welche in heisser, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich sind.

Aus dem ammoniakalischen Filtrate vom Rhodiumsalz erhält man das Palladium zunächst in unreinem Zustande durch Uebersättigen der Lösung mit starker Salzsäure als Palladosamminchlorid, $Pd(NH_3)_2Cl_2$. Nach der Reduction desselben durch Glühen im Wasserstoff zieht man das Palladium mit warmer concentrirter Salpetersäure aus, verdampft die braune Lösung vorsichtig zur Trockne, nimmt in Wasser auf und fällt das Palladium durch Quecksilbercyanid.

Analyse des Platinerzes, der Platinrückstände und des Osmiridiums.

Die ausführlichsten bezüglichen Arbeiten, welche freilich aus dem Jahre 1859 herstammen, rühren von Sainte-Claire Deville und Debray her[1]).

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] 56, 439 (1859).

Unter Platinerz versteht man das natürlich vorkommende, gediegene Platin, welches alle anderen Platinmetalle enthält, neben einer sandförmigen Gangart (in der Regel als Sand bezeichnet); letztere enthält Quarz, Zirkon, Chromeisen, Magneteisen, Spinell, Eisenkies, Kupferkies und, in den russischen Erzen, viel Titaneisen. Die Platinmetalle sind, mit Ausnahme von Palladium, nur im gediegenen Platin angetroffen worden.

Bei der Fabrikation des Platins fallen zweierlei Art Rückstände ab, zunächst diejenigen, welche bei der Behandlung des Erzes mit Königswasser als unlösliche Rückstände übrig bleiben, und die alle Platinmetalle enthalten, aber vorzüglich aus Osmiridium und Sand bestehen. Eine andere Art, die gefällten Rückstände, stammt aus den vom Platin befreiten Lösungen, und wird aus letzteren durch Eisen oder Zink niedergeschlagen. Sie enthalten hauptsächlich Iridium, Rhodium und Palladium, neben den Bestandtheilen der zum Fällen benutzten Metalle, sowie ferner grosse Mengen von Kieselsäure und Thonerde; letztere sind Bestandtheile des durch Königswasser zerlegten Sandes und wurden beim Neutralisiren der Lösung mit Eisen gefällt.

Analyse des Platinerzes. Es kommen folgende Bestandtheile in betracht:

1. Sand. Derselbe besteht aus den oben erwähnten Mineralien, welche wegen ihres zum Theil hohen specifischen Gewichtes bei der Waschoperation des Erzes nicht vollständig entfernt werden können. Es handelt sich nur um Bestimmung der Gesammtmenge des Sandes.

2. Osmium-Iridium. Aussehen, Zusammensetzung und chemische Eigenschaften dieses Körpers sind sehr wechselnd nach den verschiedenen Erzsorten. Es bildet theils glänzende Blättchen, theils Körner mit rauher Oberfläche, theils graphitähnliche Schuppen. Beim Behandeln des Erzes mit Königswasser bleibt das Osmiridium zurück.

3. Platin, Iridium, Rhodium und Palladium, welche in Königswasser löslich und, nach Ansicht von Deville und Debray, im Zustande einer Legirung vorhanden sind (vergl. S. 296).

4. Kupfer und Eisen, die im metallischen Zustande in dem Erze enthalten sind. Das im Sande vorkommende Eisen bildet eine in Säuren unlösliche Verbindung.

5. Gold, und vielleicht häufiger, als man annimmt, ein wenig Silber. Wegen der erheblichen Löslichkeit des Chlorsilbers in Königswasser darf man das Silber nicht im unlöslichen Rückstande von der Behandlung mit Königswasser, und wegen seiner Löslichkeit in Chlorammonium, nicht beim Platin suchen. Es findet sich vielmehr beim Palladium, mit welchem zusammen man dasselbe als Cyanverbindung ausfällen kann.

1. Bestimmung des Sandes. Hierzu präparirt man zunächst einen kleinen irdenen Tiegel, wie sie zum Glühen der Goldröllchen bei der Goldprobe dienen, oder auch einen kleinen gewöhnlichen Tiegel

mit glatten Wänden, indem man etwas Borax darin schmelzt, um die Wände zu glasiren. In den Tiegel bringt man 7 bis 10 g reines granulirtes Silber (genau gewogen), darauf 2 g von einer möglichst genauen Durchschnittsprobe des Erzes, auf diese etwa 10 g geschmolzenen Borax und oben auf ein oder zwei Stückchen Holzkohle. Man bringt das Silber zum Schmelzen und erhält die Temperatur eine Zeit lang über seinem Schmelzpunkte, damit der Borax recht dünnflüssig werden und die verglasbaren Bestandtheile, den Sand, auflösen kann, was durch Umrühren mit einem Thonpfeifenrohre begünstigt wird. Nach dem Erkalten trennt man das Silberkorn, welches Osmium, Platin und alle metallischen Nebenbestandtheile enthält, von der Schlacke, erwärmt es, wenn nöthig, mit etwas schwacher Flusssäure, um den anhaftenden Borax zu entfernen, erhitzt zum schwachen Glühen und wägt. Zieht man das gefundene Gewicht von der Summe der Gewichte des Silbers und des Erzes ab, so kennt man die Menge des Sandes.

Diese Zahl hat eine grosse Bedeutung, weil sie den einzigen werthlosen Bestandtheil des theuren Erzes darstellt, und da sie so leicht zu erhalten ist, so empfiehlt es sich, mehrere gleichzeitige Bestimmungen in verschiedenen Theilen der Erzprobe zu machen.

2. Bestimmung des Osmiridiums. Man behandelt 2 g des Erzes bei 70° mit einer schon einige Zeit vorher bereiteten Mischung von 2 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure (beide rein und concentrirt), bis das Platin vollständig gelöst ist. Man erneuert das Königswasser so oft, bis es nach einer 12- bis 15 stündigen Berührung mit dem Erze gänzlich farblos bleibt. Diese Operation dauert sehr lange, bedarf aber keiner Beaufsichtigung.

Beschleunigt kann dieselbe werden, wenn man nach Dullo's Beobachtung, dass die Auflösung unter etwas erhöhtem Drucke schneller verläuft, durch den Verschluss des Kolbens eine zweischenkelige Röhre gehen lässt, deren längerer Schenkel etwa einen Meter tief in Wasser taucht. Will man die Wirkung des Königswassers nach seinem ersten Angriff durch Erwärmen verstärken, so muss dieses sehr mässig geschehen, damit das Säuregemisch nicht unnöthig zersetzt wird.

Man giesst die Lösungen in ein Becherglas, wäscht den Rückstand durch Decantation mit Wasser und trocknet ihn. Haben sich in den decantirten Lösungen Metallflitter zu Boden gesetzt, so filtrirt man dieselben auf einem kleinen Filter ab, trocknet dasselbe und bringt alles, was man von dem Papier abreiben kann, zu der Hauptmenge des Rückstandes. Schliesslich verbrennt man das Filterchen, fügt die Asche ebenfalls hinzu und wägt den Gesammtrückstand. Das Gewicht, vermindert um das unter 1. gefundene Gewicht des Sandes, giebt die Menge des Osmiridiums.

Man kann zu dieser Bestimmung auch das unter 1. erhaltene Silberkorn benutzen, und dieses Verfahren verdient sogar den Vorzug, da durch die Behandlung mit Königswasser ein Theil des Sandes auf-

gelöst werden kann. Zu diesem Ende löst man das Silber in Salpetersäure, wäscht das fast unverändert zurückbleibende Erz ab und behandelt es unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit Königswasser.

Die Rolle, welche das Silber bei diesem Verfahren spielt, ist weniger die eines Lösungsmittels für die Metalle, denn es löst sich selbst von dem Platinerz wegen seines Gehaltes an Eisen, welches in legirtem Zustande vorhanden ist, nur wenig auf, als vielmehr die eines mechanischen Trennungsmittels des Osmiridiums von dem eigentlichen Platinerz. Beide werden von dem schmelzenden Silber gewissermaassen benetzt, sinken in dem geschmolzenen Metallkorn zu Boden und bleiben somit nach dem Entfernen des Silbers mittelst Salpetersäure fast unverändert zurück.

3. Platin und Iridium. Man verdampft die Königswasserlösung bei niedriger Temperatur fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, wodurch eine klare Lösung entstehen muss (im anderen Falle ist auf Zusatz von etwas Königswasser aufs neue zu verdampfen), und fügt ungefähr das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Diese Lösung versetzt man mit krystallisirtem Salmiak in ziemlich grossem Ueberschuss. Nachdem man durch gelindes Erhitzen den Salmiak fast vollständig in Lösung gebracht hat, rührt man um und überlässt das Ganze 24 Stunden lang der Ruhe. Den entstandenen gelben, orangegelben oder selbst zinnoberrothen Niederschlag von Platin- und Iridiumsalmiak trennt man durch Filtration von der noch einen Theil der Metalle enthaltenden Lösung, wäscht mit Alkohol von 75 Volumproc. aus, trocknet das Filter in einem tarirten Platintiegel und erhitzt diesen allmählich zur dunkeln Rothgluth, wobei man den Tiegel zur Vorsicht in einen grösseren Platintiegel stellt.

Zuletzt verbrennt man das Filter bei geöffnetem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur. Danach bringt man ein- oder zweimal ein Stückchen Papier, das mit Terpentinöl getränkt ist, in den Tiegel, wodurch das entstandene Iridiumoxyd reducirt und die letzte Spur Osmium ausgetrieben wird. Auf letztere Operation legen Deville und Debray nach dem Vorgange von Berzelius grosses Gewicht. Man bringt nun den Tiegel zum Weissglühen, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, oder, was vorzuziehen ist, man glüht, nachdem eine Wägung schon gemacht wurde, in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtsconstanz.

Zur Trennung des Platins vom Iridium behandelt man das Gemenge der beiden Metalle bei 40 oder 50^0 mit Königswasser, das mit dem vier- oder fünffachen Volumen Wasser verdünnt wurde, und erneuert dasselbe so oft, bis es sich nicht mehr färbt. Der Rückstand ist reines Iridium.

Die vom Platin-Iridiumsalmiak abfiltrirte Lösung wird eingedampft, bis das Chlorammonium in grosser Menge auskrystallisirt, und erkalten

gelassen. Man decantirt und sammelt die kleine Menge eines dunkelvioletten, aus Ammonium-Iridiumchlorid und etwas Platinsalz bestehenden Rückstandes auf einem Filter, wäscht zuerst mit Salmiaklösung und dann mit Alkohol aus. Man trocknet, glüht im Wasserstoffstrome, wie vorhin angegeben, und wägt den Rückstand, welcher aus platinhaltigem Iridium besteht. Letzteres wird in demselben Gefässe wie das iridiumhaltige Platin mit Königswasser behandelt und das zurückbleibende Iridium mit dem zuerst erhaltenen zusammen stark geglüht und gewogen. Die Menge des Platins ergiebt sich, wenn man letzteres Gewicht von dem vereinigten Gewichte des iridiumhaltigen Platins und des platinhaltigen Iridiums abzieht.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate, wenn man zur Trennung der beiden Metalle nur schwaches Königswasser anwendet und dasselbe lange genug einwirken lässt. Die in Lösung gehende Menge Iridium ist so unbedeutend, dass man sie vernachlässigen kann.

4. Palladium, Eisen und Kupfer. Das alkoholische, viel Salmiak enthaltende Filtrat, welches nun frei von Platin und Iridium ist, wird zur Verjagung des Alkohols erhitzt, mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt und fast zur Trockne verdampft, um den Salmiak zu zersetzen. Den Rückstand bringt man in einen mit seinem Deckel genau gewogenen, glasirten Porcellantiegel, trocknet ihn vollständig, übergiesst ihn mit concentrirtem Schwefelammonium und streut 2 bis 3 g reinen Schwefel darauf. Nachdem man aufs neue getrocknet hat, stellt man den Tiegel in einen etwas grösseren Tiegel aus Gasretortenkohle, diesen in einen grösseren Thontiegel, den man mit seinem Deckel verschliesst, und das Ganze in einen Ofen. In Ermangelung eines Kohlentiegels umgiebt man den Porcellantiegel von allen Seiten mit Holzkohlen, um eine reducirende Umhüllung in dem Thontiegel zu bilden. Man umgiebt den Tiegel von allen Seiten und von oben mit Kohlen und zündet diese von oben an. Auf diese Weise wird jeder Verlust durch Verspritzen vermieden. Nachdem der Tiegel Rothgluth angenommen hat, lässt man erkalten und wägt den Porcellantiegel. Das Gewicht wird nur für den Fall bestimmt, dass beim weiteren Verlaufe der Analyse etwas verunglückt.

Der Inhalt des Tiegels besteht aus metallischem Palladium, Schwefeleisen, Fe_3S_4, Schwefelkupfer, Cu_2S, Gold und Rhodium. Die Schwefelverbindungen der Platinmetalle werden schon durch die Wärme zersetzt, der Schwefel dient also hier als Reductionsmittel. Indem derselbe ferner sich mit dem Eisen und Kupfer verbindet, verhindert er, dass diese Metalle sich mit dem Rhodium zu löslichen Legirungen vereinigen, so dass man also das Rhodium mit der grössten Sicherheit durch Säuren trennen kann.

Man übergiesst den Tiegelinhalt mit concentrirter Salpetersäure, welche nach längerer Digestion bei 70^0 das Palladium, Eisen und Kupfer löst, wobei sich etwas Schwefelsäure bildet. Nachdem man

die Lösung der Nitrate abgegossen hat, wäscht man so viel wie möglich durch Decantation aus, verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Rothgluth. Das Palladium wird reducirt, Eisen und Kupfer werden in Oxyde übergeführt, welche durch mässig starke Salzsäure gelöst werden. Das in der Platinschale, in welcher geglüht wurde, zurückbleibende Palladium wird stark geglüht und gewogen.

Die Lösung des Eisen- und Kupferchlorids dampft man zur Trockne, wobei man die Temperatur nur wenig über 100° steigen lässt; das hierbei gebildete Eisenoxyd bleibt beim Ausziehen mit Ammoniak in gut auswaschbarer Form zurück; man glüht und wägt dasselbe.

Die ammoniakalische Kupferlösung wird fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Zersetzung des Salmiaks mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt. Das zurückbleibende Kupfernitrat wird im Platintiegel geglüht und gewogen. Behandelt man dasselbe mit kalter, verdünnter Salzsäure, so löst es sich vollkommen; ein etwa ungelöst bleibender Rückstand von Palladium wird abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen.

5. Gold (und Platin?). — Der bei der Behandlung der geschwefelten Masse (unter 4.) mit Salpetersäure bleibende, von Palladium, Eisen und Kupfer befreite Rückstand wird mit sehr schwachem Königswasser behandelt, wodurch Gold und in seltenen Fällen auch Spuren von Platin in Lösung gehen. Zur eventuellen Abscheidung des letzteren verdampft man zur Trockne, nimmt mit Alkohol und Salmiak auf, glüht den Platinsalmiak und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, welchen der Rückstand durch Behandlung mit Königswasser erlitten hat, ergiebt das Gewicht des vorhandenen Goldes und Platins. Zieht man hiervon die Menge des Platins ab, so bleibt der Goldgehalt übrig.

6. Das Rhodium bleibt nach dem Lösen des Goldes (und Platins) im Porcellantiegel zurück; man wägt es mit demselben und controlirt die Tara. Danach erhitzt man den Rückstand oder einen Theil desselben im Platinschiffchen im Wasserstoffstrome. Gewöhnlich nimmt das Gewicht hiernach um einige Milligramm ab, welche dem Sauerstoff entsprechen, den das Metall während des Trocknens bei hoher Temperatur und besonders, wenn man es auf einem Filter hat sammeln müssen, bei der Verbrennung des letzteren, aufgenommen hat. Das Rhodium muss sich vollständig in schmelzendem Kaliumhydrosulfat auflösen, was aber nur durch lang anhaltendes Schmelzen im bedeckten Platintiegel bei niedriger Temperatur (Zinkschmelzhitze) zu erreichen ist.

Um eine Vorstellung von den wechselnden Mengen, in welchen die genannten Bestandtheile in den Platinerzsorten verschiedener Herkunft vorkommen, zu geben, mögen hier die Analysenresultate Platz finden, welche Deville und Debray nach ihrer Methode erhalten haben.

	Columbien (Choco)			Californien		
Platin	86,20	80,00	76,82	85,50	79,85	76,50
Iridium	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85
Rhodium	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95
Palladium	0,50	1,00	1,14	0,60	1,95	1,30
Gold	1,00	1,50	1,22	0,80	0,55	1,20
Kupfer	0,60	0,65	0,88	1,40	0,75	1,25
Eisen	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10
Osmiridium	0,95	1,40	7,98	1,10	4,95	7,55
Sand	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50
Blei?	—	—	—	—	—	0,55
Osmium und Verlust	—	—	—	—	0,05	1,25
	100,25	100,15	100,28	101,15	100,00	100,00

	Oregon	Spanien	Australien		Russland	
Platin	51,45	45,70	59,80	61,40	77,50	76,40
Iridium	0,40	0,95	2,20	1,10	1,45	4,30
Rhodium	0,65	2,65	1,50	1,85	2,80	0,30
Palladium	0,15	0,85	1,50	1,80	0,85	1,40
Gold	0,85	3,15	2,40	1,20	[1]	0,40
Kupfer	2,15	1,05	1,10	1,10	2,15	4,10
Eisen	4,30	6,80	4,30	4,55	9,60	11,70
Osmiridium	37,30	2,85	25,00	26,00	2,35	0,50
Sand	3,00	35,95	1,20	1,20	1,00	1,40
Blei?	—	—	—	—	—	—
Osmium und Verlust	—	0,05	0,80	—	2,30	—
	100,25	100,00	99,80[2]	100,20	100,00	100,50

Von den in Folgendem noch aufgeführten Analysen wurde die des Erzes von Goro-Blagodat von Claus[3], die des Erzes von Borneo (1) von Bleekerode[4], und des von Borneo (2) von Böcking[5] ausgeführt. Die letzte Colonne stellt die Zusammensetzung eines im Jahre 1894 in Nischni-Tagilsk gefundenen, von der Firma G. Siebert in Hanau verarbeiteten, Klumpens Platinerz von 6,876 kg Gewicht dar.

---

[1]) Wenn Gold vorhanden ist, so ist seine Menge im Verlust einbegriffen. — [2]) Die Summe ist im Original als 100,00 angegeben (Anm. des Verfassers). — [3]) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854. — [4]) Pogg. Ann. 103, 656 (1858). — [5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 96, 243 (1855).

	Goro-Blagodat	Borneo (1)	Borneo (2)	Nischni-Tagilsk
Platin	85,97	70,21	82,60	87,3
Iridium	0,54	6,13	0,66	0,7
Rhodium	0,96	0,50	—	0,3
Palladium	0,75	1,44	—	0,5
Gold	—	3,97	0,20	0,4 Ru
Osmium	0,54	1,15	0,30	—
Kupfer	0,86	0,34	0,13	—
Eisen	6,54	5,80	10,67	9,0
Kalk	0,50	—	—	—
In Königswasser Unlösliches	1,60	—	3,80 Os Ir	0,9
Eisenoxyd	—	1,13	—	—
Kupferoxyd	—	0,50	—	—
Osmiridium und Sand .	—	8,83	—	—
Verlust	1,30	—	1,64	0,8 Sand
	99,56[1])	100,00	100,00	99,9

Am Schlusse ihrer Arbeit empfehlen Deville und Debray nicht mehr als 2 g Erz bei der Einwage zu nehmen, weil man alsdann mit bequemen Flüssigkeitsmengen und nicht zu grossen Gefässen arbeiten kann. Bei Einwagen von 5 g hat sich herausgestellt, dass die Analyse länger und unbequemer, die Genauigkeit der Resultate aber nicht grösser wurde.

Wie wichtig übrigens die von den Genannten betonte gute Probenahme des Erzes ist, ergiebt sich aus den Analysen von Bleekerode (l. c.), welche bei einer Einwage von je 2 g ergaben:

Gold	4,62	0,90	1,33
Platin	65,22	71,21	75,03
Iridium . . .	—	9,23	3,22
Unlösliches . .	9,61	8,13	10,15

Probiren des Platinerzes auf trockenem Wege.

Zur schnellen Ermittelung des Platingehaltes einer Erzprobe benutzten Deville und Debray das folgende Verfahren auf trockenem Wege, welches ihnen unter Anbringung einer empirischen Correctur sehr annähernde Resultate lieferte.

1. Gold. Man kocht 10 g des Erzes einige Stunden lang mit kleinen Mengen von reinem Quecksilber aus, wäscht den Rückstand

[1]) Bei Deville und Debray steht als Summe die Zahl 100 (Anm. des Verfassers).

mit heissem Quecksilber und destillirt das Quecksilber aus einer kleinen Glasretorte ab. Der geglühte Rückstand stellt fast den ganzen Goldgehalt dar.

Man kann auch das Erz mit schwachem Königswasser ausziehen, die Flüssigkeit in einem tarirten Porcellantiegel verdampfen, glühen und wägen. Die auf ersterem Wege erhaltene Zahl ist als ein Minimum, und als der Wahrheit am nächsten kommend zu betrachten, die andere als ein Maximum. Die Genauigkeit ist indess in beiden Fällen immer genügend. Nach dem Amalgamationsverfahren treten leicht Verluste beim Auswaschen und bei der Destillation ein; dennoch empfehlen die Genannten diese Methode.

2. Sand. Die Bestimmung geschieht, wie S. 285 beschrieben wurde.

3. Platin. Man schmelzt 50 g einer sorgfältig bereiteten Durchschnittsprobe mit 75 g reinem Blei und 50 g reinem, krystallisirtem Bleiglanz in einem gewöhnlichen Tiegel zusammen, überschichtet das Ganze mit 10 bis 15 g Borax, steigert die Temperatur bis zur Schmelzhitze des Silbers, wobei man zeitweilig mit einem irdenen Pfeifenrohr umrührt, und setzt das Erhitzen fort, bis man keine festen Platinkörnchen mehr unter dem Rohre wahrnehmen kann. Danach fügt man unter fortgesetztem Erhitzen etwa 50 g Bleiglätte hinzu, und zwar immer in kleinen Portionen, in dem Maasse, als dieselbe reducirt wird, und dann noch einen Ueberschuss, dessen Anwesenheit man am Aussehen der am Pfeifenrohr anhaftenden Schlacke, sowie am Verschwinden der bis dahin sich entwickelnden schwefligen Säure erkennt. Nach langsamem Abkühlen des Tiegels zerschlägt man denselben, entfernt die Schlacke, welche stark blei- und eisenhaltig sein muss, und reinigt den Regulus, dessen Gewicht ungefähr 300 g betragen soll.

Der Grund für diese Behandlung ist der, dass das mehr oder weniger eisenhaltige Platinerz sich nur sehr langsam in Blei auflöst (vergl. S. 287). Man zersetzt es daher durch einen bleihaltigen Stein, der, indem er das Eisen in Schwefeleisen verwandelt, die Vereinigung des Platins mit dem Blei zu einer sofort auf den Boden des Tiegels sinkenden Legirung veranlasst. Eisen und Kupfer gehen als Schwefelverbindungen in die Schlacke, während das im Blei unlösliche, aber gewissermaassen von demselben benetzte Osmiridium sich ebenfalls im unteren Theile des Regulus ansammelt. Durch den Zusatz von Bleiglätte wird der Bleiglanz und das Schwefeleisen zersetzt, unter Reduction von Blei und Bildung von Oxyden, welche vom Borax aufgenommen werden.

Von dem gut gereinigten und gewogenen Regulus wird der untere Theil, der etwa den zehnten Theil des ganzen Gewichtes beträgt, abgesägt. Man zerkleinert den Rest, welcher wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit sehr spröde ist, fügt die erhaltenen Sägespäne hinzu, mischt gut durch und überzeugt sich durch nochmalige Wägung

der beiden Partien, dass kein Verlust stattgefunden hat. Von dem platinhaltigen Bleipulver wägt man nun eine Menge ab, die genau dem neunten Theil des ganzen Regulus entspricht, cupellirt dieselbe, wie später beschrieben wird, und wägt das Platin, nachdem man es geschmolzen hat. Diese Menge mit 10 multiplicirt giebt die Gesammtmenge des im Erze enthaltenen Platins an [1]).

Wenn man den durch diese Rechnung begangenen Fehler, welcher durch die ungleichartige Zusammensetzung des Regulus verursacht wird, vermeiden will, so kann man in folgender Weise verfahren. Man erwärmt den unteren, abgesägten Theil mit dem zehnfachen Gewicht an Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, wodurch das gesammte Blei alsbald in Lösung geht. War die Schmelzoperation in der richtigen Weise verlaufen, so darf jetzt nur Osmiridium und sehr feinpulveriges Platin zurückbleiben [werden Körner gefunden, so muss die nachherige Behandlung derselben mit Königswasser entscheiden, ob man es mit Platin oder mit Osmiridium, welches bekanntlich auch in dieser Form auftritt (vergl. S. 285), zu thun hat]. Man wäscht sorgfältig durch Decantation zuerst mit angesäuertem, darauf mit reinem, heissem Wasser, trocknet, wägt und behandelt den Rückstand mit Königswasser, welches das pulverförmige Platin augenblicklich löst. Das zurückbleibende Osmiridium wird nach dem Waschen gewogen. Diese beiden Gewichte geben die Menge des Platins und des Osmiridiums. In anbetracht der in den Erzen sehr wechselnden Mengen von Osmiridium sollte man eigentlich diese Bestimmung, welche wenig Mühe macht, nie unterlassen.

Was nun die anzubringende Correctur anlangt, so gehen Deville und Debray von der auf Grund zahlreicher Analysen gewonnenen Voraussetzung aus, dass der Gehalt der beim Platin schliesslich zurückbleibenden Metalle, Rhodium und Iridium (denn Palladium verflüchtigt sich), im Durchschnitt etwa 4 Proc. betrage, und sie ziehen daher von dem Gewichte des durch Cupellation erhaltenen Platinregulus 4 Proc. ab.

Cupellation des Platins. Man bringt das platinhaltige Blei auf eine Capelle von grossen Dimensionen, da man mit grossen Mengen arbeiten muss, und treibt in einer gewöhnlichen Muffel so weit ab, bis die Legirung fest wird. Das noch bleihaltige Platin, welches die Form einer blumenkohlähnlichen Masse hat, wird, während es noch heiss ist, der Flamme eines Knallgasgebläses ausgesetzt, das mit überschüssigem Sauerstoff, oder einem Gemenge gleicher Volumen Sauerstoff und Luft, gespeist wird. Das Blei oxydirt sich sehr rasch, und

---

[1]) Deville und Debray wollen offenbar sagen, dass man den neunten Theil des abgesägten oberen Theiles des ganzen Regulus abwägt und cupellirt. Multiplicirt man die darin gefundene Menge Platin mit 10, so wird das Resultat schon zu hoch, da im unteren, abgesägten Zehntel wegen des Osmiridiumgehaltes weniger Platin enthalten ist, als in den anderen neun Zehnteln.

sobald die grösste Menge desselben von der Capelle aufgesogen ist, bringt man das Metall auf eine Capelle von Kalk, von derselben Form wie die erstere. Man erhitzt nun die stark rauchende Probe mit der oxydirenden Flamme allmählich bis zum Schmelzen, vereinigt sie zu einem einzigen Korn und lässt erkalten. Nach dem Abkochen in Salzsäure wägt man das Metall. Der Vorsicht halber nimmt man die Kalkschicht, auf welcher das Korn geschmolzen wurde, bis auf einen Millimeter tief weg und löst sie in einer Platinschale in Salzsäure; man wäscht den Rückstand, entzieht ihm mittelst Kalilauge oder Fluorwasserstoffsäure die Kieselsäure und sucht mit der Lupe, ob Metallkügelchen zurückbleiben, welche eventuell gewogen werden.

Probiren der unlöslichen Platinrückstände. Wie S. 285 erwähnt, bestehen diese Rückstände, welche alle Platinmetalle enthalten, vorzüglich aus Osmiridium und Sand in sehr wechselnden Verhältnissen. Diejenigen, welche von der Verarbeitung der Uralerze stammen, sind schwarz und färben infolge ihres Gehaltes an Iridium oder Iridiumoxyd die Finger schwarz; die von amerikanischem Ursprung sind heller gefärbt.

Man wägt 50 g der Rückstände, mengt sie mit 150 bis 200 g Bleiglätte (je nach der Menge des zu lösenden Sandes), bringt die Mischung in einen kleinen Tiegel, in dem sich schon 50 bis 100 g reines Blei befinden, und bedeckt das Ganze mit reiner Bleiglätte. Man schmelzt eine halbe Stunde lang in der Rothgluth und rührt von Zeit zu Zeit mit einem Thonpfeifenrohre um. Danach nimmt man den Tiegel aus dem Ofen, lässt ihn ruhig erkalten, trennt die Schlacke vom Regulus und erwärmt diesen einige Stunden lang mit Essigsäure, um anhängende Bleiglätte zu entfernen, worauf man ihn mit einer steifen Bürste abreibt.

Palladium. Man übergiesst den Regulus mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und bringt Blei und Palladium bei etwa 100° in Lösung. Die abgegossene Lösung versetzt man nach und nach mit Schwefelsäure, bis das Blei so genau wie möglich gefällt ist, fügt einen kleinen Ueberschuss an Säure hinzu und verdampft (oder destillirt, wenn man die Salpetersäure nicht verlieren will) fast zur Trockne, wobei man gegen das Ende der Operation die Temperatur nicht über 120° steigen lässt. Im wässerigen Auszuge des Rückstandes fällt man das Palladium als Cyanür (S. 266).

Deville und Debray fällen in saurer Lösung und haben gefunden, dass Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst in ziemlich starker Concentration, die Fällung des Palladiumcyanürs nicht verhindern, wie dies die Salzsäure thut.

Osmiridium. Der bei der Behandlung mit Salpetersäure bleibende Rückstand wird aufs Sorgfältigste mit heissem, etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen (Gewicht A).

Darauf behandelt man ihn mit Königswasser, wodurch Platin, neben etwas Iridium und Rhodium, sehr schnell gelöst wird. Den hierbei bleibenden Rückstand, welcher Osmiridium ist, wäscht man gut aus, trocknet und wägt ihn (Gewicht B).

Platin und Iridium. Die bei der letzten Operation erhaltene Lösung enthält hauptsächlich Platin, dessen Menge man aus der Differenz $A—B$ erfährt. Genauer verfährt man, wenn man das Platin aus der Lösung abscheidet und wägt: zu dem Ende versetzt man die Königswasserlösung mit einem Tropfen Schwefelsäure, um etwa noch anwesendes Blei abzuscheiden, verdampft fast zur Trockne, nimmt mit alkoholhaltigem Wasser auf und versetzt mit Salmiak (S. 287). Ausser dem Hauptniederschlage von Platinsalmiak erhält man noch eine kleine Menge davon aus dem eingedampften alkoholischen Filtrate. Die beiden Niederschläge werden nach dem Glühen und Wägen mit schwachem Königswasser behandelt und das rückständige Iridium gewogen, wobei man sich in allem nach dem S. 287 und 288 Gesagten richtet.

Rhodium. Man verdampft das Filtrat vom Platin-Iridiumsalmiak im tarirten Porcellantiegel zur Trockne, giebt Schwefelammonium und Schwefel zu und erhitzt den Tiegel in reducirender Atmosphäre, wie S. 288 beschrieben wurde. Das zurückbleibende Rhodium wird gewogen.

Da aber die Mengen von Rhodium und Iridium, die sich in Königswasser lösen, so gering sind, dass man sie unberücksichtigt lassen kann, so genügt es in der Regel, nur Palladium und Platin zu bestimmen und die anderen Metalle mit dem Verlust anzuführen. Manchmal ist sogar die Färbung des Königswassers so schwach, dass man auch das Platin vernachlässigen kann und nur das Osmiridium als wichtigsten Bestandtheil zu wägen hat.

Die nachstehende Tabelle enthält die Zusammensetzung einiger Platinrückstände nach den Analysen von Deville und Debray:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
miridium	12,35	34,00	29,15	92,50	96,10	94,20	26,60	83,60	60,10
lladium	0,18	—	0,003	0,02	0,02	0,02	0,70	—	0,37
tin und Spuren von Iridium	0,53	—	0,90	0,78	0,18	0,86	7,00	—	2,14
odium	0,15	—	0,13	0,10	0,20	0,88	0,20	—	1,36
nd	86,79	66,00	69,82	6,60	3,50	4,04	65,50	16,40	36,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Rohe Rückstände aus Uralerzen; das Osmiridium bildet grosse und kleine Flitter, sowie Körner verschiedener Grösse und ist mit pulverförmigem und graphitähnlichem Iridiumoxyd vermischt. Der

„Sand“ besteht hauptsächlich aus Titaneisen, Chromeisen, Quarz und Zircon.

2. Gesiebte Rückstände, die wegen ihres Gehaltes an Titaneisen gepulvert werden müssen, um besser angegriffen zu werden.

3. Aehnlich wie 1., aber feiner.

4. Grobkörnige Rückstände aus London; das Osmiridium in Form breiter, glänzender Blätter, sowie rundlicher Körner.

5. Wie 4., aber weniger grobkörnig.

6. Noch feiner als 5.

7. Feiner, schwärzlicher Rückstand, könnte von russischem Ursprunge sein.

8. Aehnlich dem vorigen, aber mit weniger Sand; enthält so wenig Platin und lösliche Metalle, dass von der Bestimmung derselben abgesehen wurde.

9. Schwarzer Rückstand von columbischem Erze mit glänzenden Flittern, vom Ansehen des gemahlenen, antimonhaltigen Bleiglanzes.

Die grosse Menge Platin, welche die Rückstände oft enthalten und die direct in Königswasser nicht, wohl aber nach der Behandlung mit Blei, löslich ist, lässt sich nur durch die Annahme einer Legirung von Iridium, Platin und Rhodium, vielleicht auch Palladium, erklären, welche in Blei löslich ist, während Osmiridium darin ganz unlöslich ist.

Probiren der gefällten Rückstände (s. S. 285). Diese lassen sich in derselben Weise behandeln wie die unlöslichen Rückstände, mit dem Unterschiede, dass man geringere Mengen davon einzuwägen hat. Man schmilzt 10 g mit 10 bis 15 g Blei und wenigstens 30 bis 40 g Glätte zusammen und bereitet die Salpetersäurelösung, wie S. 294 angegeben wurde, wobei man die gänzliche Extraction des Rückstandes mit überschüssiger Säure in der Siedehitze bewirkt.

1. Palladium. Das salpetersaure Fitrat wird mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt, filtrirt und fast zur Trockne verdampft. Hierbei scheidet sich noch etwas, zuweilen von einer unbedeutenden Menge Rhodium, rosa gefärbtes Bleisulfat ab. Man nimmt mit Wasser auf, fällt mit Cyanquecksilber etc. und wägt das Palladium. Enthält dasselbe Kupfer, so befeuchtet man es mit Salpetersäure, glüht, löst das Kupferoxyd in schwacher Salzsäure und glüht wieder. Die Flüssigkeit, welche ausserdem Rhodium enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand nach der S. 288 beschriebenen Weise mit Schwefel geglüht und der hierbei sich ergebende Rückstand mit Salpetersäure und Königswasser behandelt, wodurch alle Metalle sich lösen ausser Rhodium, welches geglüht wird.

2. Platin, Iridium, Rhodium. Den bei der Lösung des Palladiums in Salpetersäure verbleibenden Rückstand behandelt man mit Königswasser, wobei unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes Platin neben wenig Iridium und Rhodium in Lösung gehen. Im Verdampfungsrückstand der Lösung werden Platin, Iridium und Rhodium

in bereits angegebener Weise bestimmt. Wenn der Platinsalmiak nicht auffallend roth gefärbt ist, so kann man die Bestimmung des Iridiums unterlassen.

3. Rhodium, Iridium und Osmium. Der in Königswasser unlösliche Rückstand ist ein Gemenge von Iridium und Rhodium, in welchem der Iridiumgehalt vorwiegt, neben einer kleinen Menge von fein vertheiltem Osmiridium, welches wohl bei der Fällung der Metalle durch Eisen sich in der Flüssigkeit in Suspension befand. Will man die Analyse vervollständigen, so muss man diesen metallischen Rückstand mit Baryumsuperoxyd aufschliessen und nach der beim Osmiridium (S. 298) angegebenen Methode verfahren. In dieser Weise ist die zweite der nachstehend aufgeführten Analysen durchgeführt worden, während bei der ersten nur die in Königswasser löslichen Bestandtheile bestimmt wurden.

4. Die gewöhnlichen Metalle, Kupfer, Eisen etc., welche ganz oder theilweise in das Blei übergegangen sind, werden sammt dem Sand oder der Kieselsäure als Verlust aufgeführt.

Gefällte Rückstände

aus der russischen Münze		aus der Londoner Fabrik von Matthey	
Palladium	0,8	Osmiridium	2,2
Platin	0,8	Palladium	1,2
Rhodium	2,4	Platin	0,5
Rhodium, Iridium und Osmiridium	21,8	Iridium	23,3
		Rhodium	6,4
Unedle Metalle etc.	74,2	Unedle Metalle etc.	66,4
	100,0		100,0

Probiren des Osmiridiums. Nach dem, was S. 285 von diesem Körper erwähnt wurde, kann derselbe nicht als mineralogische Species von constanter Zusammensetzung aufgefasst werden.

Das im Handel vorkommende Material enthält häufig noch unausgewaschenen Sand, dessen Menge man durch Schmelzen des Productes mit Borax und dem zwei- bis dreifachen Gewichte von Silber bestimmt. Die Temperatur muss hierbei bis über den Schmelzpunkt des Silbers gesteigert werden. Der Sand löst sich im Borax auf, das Osmiridium wird vom Silber aufgenommen. Die Menge des letzteren ergiebt sich aus dem Gewichte des eventuell mit etwas Flusssäure gereinigten Regulus, wenn man davon das Gewicht des zugesetzten Silbers abzieht. Der Sandgehalt ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem Gewichte der Probe und dem des Osmiridiums.

Behandelt man den Regulus zur Auflösung des Silbers mit Salpetersäure, so geht eine kleine Menge von Platin und Iridium mit in Lösung.

Einige von Deville und Debray untersuchte Proben von Osmiridium, aus Australien, Borneo und Californien stammend, enthielten resp. 8,0, 36,9 und 3,6 Proc. Sand.

Analyse des Osmiridiums. Das Material muss, damit es aufgeschlossen werden kann, zunächst in einen Zustand feinster Vertheilung gebracht werden, was auf mechanischem Wege nicht möglich ist. Die Genannten mengen es daher mit ungefähr dem sechsfachen Gewichte an reinem Zink in einem Graphittiegel, den sie zum Schutz in einen gewöhnlichen Tiegel stellen, schmelzen anfangs eine halbe Stunde bei Rothgluth und erhitzen dann zwei Stunden bei Weissgluth, wobei sämmtliches Zink verflüchtigt wird und das Osmiridium ohne Gewichtsverlust in Form eines glänzenden Schwammes zurückbleibt. Derselbe ist leicht zu zerreiben und wird schliesslich, um etwa in Zink ungelöst gebliebene Körnchen zurückzuhalten, durch ein feines Sieb getrieben.

Die Aufschliessung dieses Materials bewirken Deville und Debray mittelst Baryumsuperoxyd oder einem Gemenge desselben mit Baryumnitrat. Diese Substanzen wirken selbst auf Platin heftig ein und um so mehr auf die leichter oxydirbaren Platinmetalle. Das Baryumsuperoxyd darf keine fremden Metalle in die Analyse einführen; ein geringer Gehalt an Kieselsäure und Thonerde schadet nicht. Erstere wird leicht bestimmt, indem man sie aus der salzsauren Lösung von 10 g Superoxyd abscheidet; aus dem Filtrat fällt man das Baryum durch Schwefelsäure und bestimmt durch Verdampfen des Filtrats vom Baryumsulfat die Thonerde. Ein Product von der Zusammensetzung 98,8 BaO_2, 1 SiO_2 und 0,2 Al_2O_3 ist zur Analyse geeignet. Die Kenntniss des Barytgehaltes erleichtert die später vorzunehmende Abscheidung desselben durch Schwefelsäure von bekanntem Gehalt. Das anzuwendende Baryumnitrat wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und enthält alsdann höchstens etwas Strontiumsalz, welches im Laufe der Analyse abgeschieden wird. Das Salz wird vor dem Gebrauch so lange erhitzt, bis es nicht mehr verknistert.

Man mengt nun 2 g des fein gepulverten Osmiridiums mit 10 g Baryumsuperoxyd, oder besser, mit 6 g Superoxyd und 2 g Baryumnitrat. Letzteres Gemisch schmilzt nicht und ist von schnellerer Wirkung. Die Mischung wird in einen Silbertiegel von 10 bis 12 ccm Inhalt gebracht, dieser in einen Thontiegel gestellt und das Ganze eine bis zwei Stunden lang in gelindem Feuer erhitzt. Man kann den Silbertiegel auch direct über der Gasflamme erhitzen, muss aber für gutes Schliessen des Deckels sorgen, damit keine Kohlensäure eindringt, welche das Baryumsuperoxyd unwirksam machen würde. Mit Baryumsuperoxyd allein dauert die Aufschliessung länger, sie ist aber ebenso vollständig.

Nach erfolgter Aufschliessung bringt man die Masse in eine Porcellanschale von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt und reinigt den Tiegel mit Wasser und mit Hülfe eines steifen Pinsels. Man überdeckt die Schale

mit einem Trichter, fügt ungefähr 100 ccm Salzsäure und 20 ccm Salpetersäure hinzu, und kocht, bis der Geruch nach Ueberosmiumsäure gänzlich verschwunden ist, eine Operation, welche nur nach langem Kochen vollständig ist.

Man könnte auch das Osmium zur directen Bestimmung auffangen. Zu diesem Zwecke wird die Operation in einer grossen tubulirten und mit Glasstopfen versehenen Retorte vorgenommen, welche mit einer mit Ammoniak, oder besser mit Kalilauge, beschickten Vorlage versehen ist. Der Inhalt der Vorlage wird dann auf Zusatz von Schwefelammonium in einem Porcellantiegel verdampft. Der Rückstand wird mit Schwefel überstreut, der Tiegel in einen Kohletiegel gestellt und stark geglüht (vergl. S. 288), wobei das Osmium in dichtem, an der Luft unveränderlichem Zustande zurückbleibt. Da die Analyse indessen durch die directe Bestimmung des Osmiums erschwert wird, so zieht man die Bestimmung aus dem Verluste vor.

Die nach der Verflüchtigung des Osmiums zurückbleibende Flüssigkeit wird bei niedriger Temperatur ganz oder fast zur Trockne verdampft. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit reinem oder angesäuertem Wasser darf kein Geruch nach Ueberosmiumsäure wahrnehmbar sein.

Nachdem man das Chlorbaryum durch Erwärmen und Decantiren gelöst und entfernt hat, findet sich oft am Boden der Schale neben einigen Flocken von Kieselsäure (aus dem Baryumsuperoxyd) eine geringe, aber nicht zu vernachlässigende Menge eines schweren Pulvers, welches aus den gröberen, vom Baryt nicht angegriffenen Theilen des Osmiridiums besteht. Das Gewicht desselben, wie es sich nach dem Waschen in einer Platinschale mit etwas Flusssäure und Wasser, und nach dem Trocknen ergiebt, wird von dem Gewichte der angewandten Substanz abgezogen. War die Substanz gut pulverisirt und gemischt und die Operation vorschriftsmässig durchgeführt worden, so beträgt die Menge des Rückstandes von 2 g Probe nie mehr als 0,02 bis 0,03 g.

Zu der decantirten Lösung setzt man, gleichgültig, ob dieselbe einige Flocken von Kieselsäure enthält oder nicht, die zur Fällung des Baryums nöthige berechnete Menge Schwefelsäure; ein geringer Ueberschuss an Säure schadet nicht, ebenso wenig ein geringer Ueberschuss an Chlorbaryum, welcher später mit dem Rhodium zusammen abgeschieden wird. Durch mehrstündiges Stehen in der Wärme setzt sich das Baryumsulfat gut ab.

Iridium. Zu der über dem Niederschlage stehenden, sehr stark gelbroth gefärbten Lösung kann man einige Zeit vor dem Abgiessen etwas Alkohol zufügen, um eventuell vorhandenes Strontiumsulfat abzuscheiden. Man giesst die Lösung durch ein Filter und wäscht durch Decantation, und schliesslich auf dem Filter, mit alkoholhaltigem

Wasser aus, bis letzteres farblos durchläuft. Nachdem man die Flüssigkeit mit 7 bis 8 g reinem Chlorammonium versetzt hat, lässt man sie an einem warmen Orte stehen, wobei die grösste Menge des Iridiumsalmiaks auskrystallisirt. Ohne denselben abzufiltriren, verdampft man langsam fast bis zur Trockne, vermischt den Rückstand mit ein wenig Salmiaklösung und bringt ihn auf ein Filter, auf welchem er nicht ausgewaschen zu werden braucht, da noch eine neue Menge Niederschlag hinzukommt. Sollte das Filtrat noch Spuren von Iridium als nicht fällbares Sesquichlorid enthalten, so wird beim Erwärmen mit 1 bis 2 ccm Salpetersäure ein neuer Niederschlag sich bilden. Man bringt denselben, nachdem man bei niedriger Temperatur zur Trockne verdampft hat, mit wenig Wasser zu der Hauptmenge aufs Filter, wäscht zuerst mit concentrirter Salmiaklösung, darauf mit alkoholhaltigem Wasser und zuletzt mit reinem Alkohol aus. Der Iridiumsalmiak wird mit dem Filter in einem Platintiegel, welcher in einen grösseren gestellt ist, allmählich erhitzt, bis er kein Chlorammonium mehr abgiebt, eine Operation, welche, um Verluste an Iridium zu vermeiden, möglichst langsam auszuführen ist. Dann öffnet man die beiden Tiegel und verbrennt das Filter bei möglichst niedriger Temperatur. Nimmt man den geringsten Geruch nach Ueberosmiumsäure wahr, so fährt man mit dem Rösten fort, unterbricht es, um einen Tropfen Terpentinöl in den Tiegel zu bringen, welcher die intermediären Osmiumoxyde reducirt, und glüht weiter, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Man wägt den Tiegelinhalt und reducirt die Gesammtmenge oder den grössten Theil desselben mit Wasserstoff, weil er noch Spuren von Chlor oder Sauerstoff enthalten könnte.

Platin. Aus dem erhaltenen Rückstande zieht man durch längeres Behandeln mit verdünntem Königswasser das Platin aus, welches nach bekannten Methoden bestimmt wird.

Ruthenium. Der Rückstand von der Behandlung mit Königswasser besteht aus Iridium und kann ausserdem Ruthenium enthalten. Letzteres entfernt man nach Claus, indem man den Rückstand mit einem Gemenge von Salpeter und Aetzkali schmelzt, die Schmelze mit Wasser auszieht und die decantirte Lösung mit Salpetersäure sättigt. Bemerkt man hierbei keinen Geruch nach Ueberosmiumsäure, so war die Analyse in richtiger Weise ausgeführt worden, und das Iridium ist rein. Beim Sättigen mit Salpetersäure wird das Ruthenoxyd abgeschieden; man wäscht es zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter, verbrennt letzteres und wägt das Ruthenium nach der Reduction in Wasserstoff. Dasselbe darf beim Behandeln mit Königswasser keinen Geruch nach Ueberosmiumsäure zeigen. Die Methode giebt den Rutheniumgehalt stets etwas zu hoch an, weil das Iridium im schmelzenden Gemenge von Aetzkali und Salpeter etwas löslich ist. Die Anwesenheit von Iridium giebt sich durch die grünliche Farbe der

Lösung zu erkennen, während eine rein blaue Farbe nur von Iridium herrührt und auf Abwesenheit von Ruthenium deutet.

5. Rhodium. Dieses Metall befindet sich in der vom Iridiumsalmiak abfiltrirten Lösung, welche ausserdem die Thonerde enthält, falls solche im Baryumsuperoxyd vorhanden war. Man dampft die Lösung auf Zusatz eines grossen Ueberschusses an Salpetersäure bis auf ein geringes Volumen ein, wobei man die Schale mit einem Trichter bedeckt hält. Den Rückstand verdampft man in einem Porcellantiegel zur Trockne, befeuchtet mit Schwefelammonium, streut Schwefel darauf und glüht in reducirender Atmosphäre (s. S. 288). Das reducirte Rhodium wird nach einander mit Salzsäure, Salpetersäure und mit Schwefelsäure behandelt, um die unedlen Metalle und die Thonerde zu entfernen, danach getrocknet und gewogen. Um sicher zu sein, dass die Reduction eine vollständige gewesen ist, erhitzt man es zweckmässig noch im Wasserstoffstrom.

Eisen und Kupfer. Waren diese Metalle im Osmiridium enthalten, so finden sie sich jetzt als Sulfide bei dem Rhodium. Man bestimmt sie in der S. 289 angegebenen Weise.

Die untenstehende Tabelle enthält die Zusammensetzung einiger von Deville und Debray untersuchten Proben von Osmiridium.

	Columbien		Californien	Australien	Borneo	Russland				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Iridium . .	70,40	57,80	53,50	58,13	58,27	77,20	43,28	64,50	43,94	70,36
Rhodium .	12,30	0,63	2,60	3,04	2,64	0,50	5,73	7,50	1,65	4,72
Platin . .	0,10	—	—	—	0,15	1,10	0,62	2,80	0,14	0,41
Ruthenium	—	6,37	0,50	5,22	—	0,20	8,49	—	4,68	—
Osmium .	17,20	35,10	43,40	33,46	38,94	21,00	40,11	22,90	48,85	23,01
Kupfer . .	—	0,06	—	0,15	—	Spuren	0,78	0,90	0,11	0,21
Eisen . . .	—	0,10	—	—	—	—	0,99	1,40	0,63	1,29
	100,00	100,06	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Aus gewöhnlichen Rückständen columbischer Erze auf trockenem Wege in einer Pariser Fabrik erhalten.

2. Desgleichen, aus der Londoner Fabrik von Matthey, enthielt viele breite, glänzende Blättchen neben dicken Körnern.

3. Aus californischen Erzen durch Silber gereinigt.

4. Aus australischem Erze, in glänzenden Blättern.

5. Aus Erzen von Borneo.

6., 7., 8., 9., 10. Russisches Osmiridium von verschiedener äusserer Gestalt.

Analyse des Osmiridiums
nach Carey Lea.

Carey Lea gründet die Analyse der Platinerze auf den Umstand, dass bei der Behandlung einer Lösung der Doppelsalmiake mit Oxalsäure, das Iridiumtetrachlorid zu Sesquichlorid reducirt wird und das Iridium somit beim Abkühlen in Lösung bleibt [1]). Die Methode bezieht sich auf ein californisches Osmiridium, hauptsächlich aus Iridium, neben Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin bestehend. Dem Material wird zunächst durch kochendes Königswasser alles Lösliche entzogen und der Rückstand mit Salpeter und Aetznatron im Eisentiegel geschmolzen, wobei man zuerst den Salpeter zum Schmelzen bringt, darauf das Alkali hinzufügt und bei erreichter Rothgluth das Osmiridium nach und nach einträgt. Aus dem wässerigen Auszug der Schmelze werden die Metalloxyde gefällt und darauf sammt dem unaufgeschlossenen Theile des Erzes wieder mit Königswasser behandelt, darauf wieder geschmolzen etc. Die Behandlung mit Königswasser muss lange fortgesetzt werden, um einerseits möglichst viel Osmium zu verjagen und andererseits das gesammte Ruthenium in Tetrachlorid zu verwandeln, in welcher Form das Metall viel leichter von den anderen Metallen zu trennen ist, als in der Form von Sesquichlorid.

Die vereinigten Lösungen werden mit Salmiak gesättigt und der entstandene Niederschlag (*A*) zunächst mit gesättigter (*B*), und danach mit verdünnter Salmiaklösung (*C*) gründlich ausgewaschen.

Den Niederschlag (*A*) lässt man einige Tage mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen stehen. Die hierbei erhaltene Lösung wird mit Ammoniak gekocht, wodurch ein Niederschlag entsteht, welcher, in Salzsäure gelöst, grünes Osmiumchlorid giebt, mit Spuren von Ruthenium.

Das Material besteht jetzt aus drei Theilen: (*A*) dem Ammoniumplatinchloridniederschlag, mit geringen Mengen von Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin, (*B*) der concentrirten, von der Auswaschung des Niederschlages stammenden Salmiaklösung, welche hauptsächlich Rutheniumchlorid, neben Eisen, Kupfer und sonstigen Fremdmetallen enthält, (*C*) der verdünnten Salmiaklösung, welche ebenfalls hauptsächlich Ruthenium, daneben aber geringe Mengen von Iridium und Rhodium enthält.

Die Reinigung des Iridiums von den übrigen im Niederschlag (*A*) enthaltenen Metallen beruht nun darauf, dass Iridiumchlorid durch Oxalsäure zu Sesquichlorid reducirt wird, während Platinchlorid dadurch nicht verändert und somit beim nachherigen Sättigen der Lösung mit Salmiak allein niedergeschlagen wird.

Man löst den Niederschlag (*A*) in seinem 20- bis 25fachen Gewichte siedenden Wassers auf und setzt einige Oxalsäurekrystalle zu der siedenden Lösung. Sobald das hierbei auftretende Aufschäumen

[1]) Crookes, Select Methods, p. 445.

sich gelegt hat, fügt man mehr Oxalsäure hinzu, so lange, bis keine Wirkung mehr sichtbar ist, kocht dann noch zwei bis drei Minuten lang, setzt die Hälfte der Salmiakmenge hinzu, welche die Lösung sättigen würde, und kühlt den Kolben in Wasser ab.

Nach mehrtägigem Stehen ist der Platinsalmiak auskrystallisirt und ist um so reiner gelb, je weniger Iridium er enthält.

Nachdem man die abfiltrirte Lösung durch Kochen mit Königswasser wieder oxydirt hat, scheidet sich beim Erkalten der Iridiumsalmiak aus, während vorhandene Spuren von Rhodium und Ruthenium in Lösung bleiben. Das mit einer Mischung von 2 Thln. gesättigter Salmiaklösung und 3 Thln. Wasser ausgewaschene Iridiumsalz kann nun als rein gelten.

Es ist also durch dieses Verfahren möglich, Iridium frei von jeder Spur von Ruthenium zu erhalten, und somit auch kleine Mengen von Ruthenium neben grossen Mengen von Iridium zu erkennen, wozu sonst in der oben erwähnten Weise verfahren wurde, nämlich indem man den mit Ruthenium verunreinigten Iridiumsalmiak einige Tage mit salzsäurehaltigem Wasser in Berührung liess, und die nun an Iridium ärmere Lösung auf Ruthenium untersuchte.

Aus der Lösung (*B*) erhält man das Ruthenium durch Auskrystallisiren und Umkrystallisiren als reines Salz.

Was die weitere Behandlung der Lösung (*C*), welche Ruthenium, Iridium und Rhodium enthält, anlangt, so wird dieselbe zur Trockne verdampft und der Rückstand zu möglichst feinem Pulver zerrieben. Letzteres wird auf einem Filter mit einer gesättigten Salmiaklösung ausgewaschen, wodurch alles Ruthenium in Lösung geht; sollte sich eine Spur Rhodium mitgelöst haben, so führt eine fernere Trennung durch Krystallisation zum Ziele.

Aus dem Rückstande zieht verdünnte Salmiaklösung das Rhodium-Ammoniumsesquichlorid aus, während reines Iridiumsalz zurückbleibt.

Bei der vorhin angegebenen Extraction des Krystallpulvers durch Salmiaklösung ist es für eine vollkommene Trennung von der grössten Wichtigkeit, dass das Pulver so fein wie möglich ist, und dass die Auswaschung ohne jede Unterbrechung vor sich geht, bis sie vollständig ist.

Die Lösung (*C*) könnte auch in der oben beschriebenen Weise mit Oxalsäure behandelt werden, welche Iridiumtetrachlorid reducirt, Rutheniumtetrachlorid und Rhodiumsesquichlorid aber nicht verändert. Nach dem Sättigen mit Salmiak krystallisirt alsdann Rhodiumsalmiak aus; aus der wieder oxydirten Mutterlauge krystallisirt der Iridiumsalmiak, während die Mutterlauge hiervon den Rutheniumsalmiak enthält, welcher durch Umkrystallisiren zu reinigen ist. Indessen ist das letztere Verfahren eher angezeigt bei Gegenwart von Platin.

Bezüglich des Verhaltens der Platinmetalle gegen Oxalsäure ist zu bemerken, dass Iridiumtetrachlorid in der Siedehitze sofort reducirt,

Rutheniumtetrachlorid dagegen auch nach langem Kochen nicht verändert wird. Ebenso kann Platinchlorid sehr lange mit Oxalsäure gekocht werden, ohne Veränderung zu zeigen. Bei längerer Einwirkung aber löst sich der Niederschlag allmählich mit gelber Farbe. So grosse Vorzüge das Verfahren zur Reinigung des Iridiums von Platin hat, so eignet es sich doch nicht zur Reinigung des käuflichen Platins von Iridium, weil die Reduction kleiner Mengen von Iridiumchlorid zu langsam erfolgt und das Platinchlorid dabei mit angegriffen wird.

Analyse des Osmiridiums
nach Gibbs.

Das Verfahren von Gibbs[1]) zur Trennung der Platinmetalle beruht auf dem verschiedenen Verhalten ihrer Lösungen zu Alkalinitriten.

Die Aufschliessung des Erzes bewirkt Gibbs nach der etwas modificirten Methode von Claus durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter. Als Tiegel benutzt er eine eiserne Quecksilberflasche, deren oberer Theil abgetrennt wird und worin 600 g Osmiridium auf einmal verarbeitet werden können. Man schmelzt 1 Thl. Erz mit 1 Thl. Kaliumhydroxyd und 2 Thln. Salpeter bei Rothgluth eine Stunde lang, wobei nur geringes Schäumen eintritt, das durch Rühren mit einem Eisenstab verhindert werden kann. Merkliche Mengen von Osmium gehen dabei nicht fort. Die geschmolzene Masse wird auf eine Steinunterlage ausgegossen und nach dem Erkalten mittelst eines Hammers in kleine Stücke zerschlagen. Diese bringt man in einen gewöhnlichen eisernen Kochtopf, übergiesst sie mit siedendem Wasser, dem $^1/_{10}$ seines Volumens starken Alkohols zugesetzt wurde, und kocht, bis die Masse gänzlich zerfallen ist. Das überosmiumsaure Kalium verwandelt sich dabei in osmiumsaures, während das ruthensaure Kalium, unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers, eines Gemenges von Ruthenoxyden, zersetzt wird. Nach einigem Kochen giesst man die Lösung sammt den leichteren Oxyden ab und kocht von neuem auf Zusatz von frischem alkoholischem Wasser, wodurch man schliesslich eine Lösung von Osmat, eine grosse Menge schwarzer Oxyde und ein schweres, grobes Pulver, bestehend aus unaufgeschlossenem Erze, Iridiumoxyden, Gangart und Eisenoxyd, vom Tiegel stammend, erhält. Man giesst die Lösung nebst den leichteren Oxyden ab und lässt diese absitzen.

Das schwere Pulver wird nach dem Trocknen von neuem aufgeschlossen, die Schmelze, wie vorhin, mit Wasser behandelt und der unlösliche Rückstand zum dritten Male geschmolzen. Hatte man aber das Erz vor der Aufschliessung mit dem dreifachen Gewicht Soda geschmolzen und die Schmelze mit heissem Wasser ausgewaschen, so sind durch diese Behandlung, welche sich bei feinpulverigem Material empfiehlt, die hauptsächlichsten Verunreinigungen, wie Kieselsäure etc.,

[1]) The Amer. Journ. of Science [2] 31, 63 (1861) und 34, 353 (1862).

eliminirt worden, und in diesem Falle besteht der Rückstand nach einer zweimaligen Aufschliessung und Auslaugung nur aus Eisenoxyd.

Nach dem Klären zieht man die alkalische Lösung, welche nur einen Theil des Osmiums enthält, ab, wäscht den Rückstand mit heissem, alkoholhaltigem Wasser und bringt ihn in eine geräumige Retorte. Letztere ist mit einem durch den Tubus gehenden Sicherheitsrohr versehen und mit einer gekühlten Vorlage verbunden, an welche sich zwei oder drei ebenfalls gekühlte Woulf'sche Flaschen anschliessen, die mit concentrirter, mit etwas Alkohol versetzter Kalilauge beschickt sind. Wegen der sehr giftigen Wirkung der Ueberosmiumsäuredämpfe ist auf dichten Verschluss aller Verbindungsstellen des Apparates zu achten.

Man giesst nunmehr concentrirte Salzsäure in kleinen Antheilen durch das Sicherheitsrohr in die Retorte, wobei unter heftiger Reaction so viel Wärme frei wird, dass schon ein Theil der Ueberosmiumsäure überdestillirt, die sich in der Vorlage in Form farbloser Nadeln verdichtet. Nachdem ein Ueberschuss von Säure zugegeben und die Retorte kalt geworden ist, wird erwärmt (im Sandbade) und die Destillation auch dann noch eine Zeit lang fortgesetzt, wenn schon keine Ueberosmiumsäure sich mehr im Retortenhalse verdichtet. Sobald der Retortenhals sich erwärmt hat, fliesst die condensirte Säure in Gestalt öliger Tropfen in die Vorlage. Damit keine Verstopfung des Apparates durch die Ueberosmiumsäure stattfinden kann, müssen Retortenhals sowie Verbindungsröhren von genügender Weite sein.

Nach beendigter Destillation wird die Retorte entfernt, die Vorlage mit einem Kork dicht verschlossen und die darin angesammelte Säure durch gelindes Erhitzen im Wasserbade in die Absorptionsflaschen übergetrieben, wo sie durch den Alkohol zu Kaliumosmat reducirt wird.

Man kann diese Lösung mit den durch directes Auslaugen der Schmelzen gewonnenen vereinigen und nach dem Concentriren im Wasserbade das Kaliumosmat, welches in concentrirter Lauge schwer löslich ist, in Krystallen gewinnen. Die Mutterlauge enthält nur Spuren von Osmium, die vernachlässigt werden können.

Die dunkel braunroth gefärbte Lösung in der Retorte verdampft man zur Trockne, löst in heissem Wasser und dampft nochmals auf Zusatz von etwas Salzsäure ab; diese Operation ist zu wiederholen, bis kein Geruch nach Osmiumsäure mehr wahrzunehmen ist. Schliesslich versetzt man mit einem grossen Ueberschuss von kalter, gesättigter Chlorkaliumlösung, welche die Chloride von Eisen und Palladium löst, während die Doppelchloride von Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium ungelöst zurückbleiben.

Die ungelöste Masse wird mit gesättigter Chlorkaliumlösung gut ausgewaschen, wodurch fast alles Eisen und Palladium entfernt wird, während etwa im Erz vorhanden gewesene unlösliche Verunreinigungen bei den Doppelchloriden zurückbleiben.

Die Doppelchloride werden zu feinem Pulver zerrieben und in einer Porcellanschale mit ihrem vier- bis fünffachen Volumen kochenden Wassers übergossen. Dann fügt man unter fortwährendem Rühren eine Lösung von Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzu, während man durch zeitweiligen Zusatz von Natriumcarbonat die Lösung neutral erhält. Die Flüssigkeit wird bald olivengrün, und der grössere Theil der Masse löst sich. Bei Verarbeitung grösserer Mengen von Chloriden giesst man die Lösung, sobald sie gesättigt scheint, ab und wiederholt die Behandlung mit frischen Mengen von Wasser. Der Rückstand, welcher hauptsächlich aus den Verunreinigungen des Erzes besteht, wird auf einem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Hält man die Lösung etwas alkalisch, so bleibt das gesammte Eisen als Oxyd neben anderen Verunreinigungen auf dem Filter zurück. Das Filtrat enthält Iridium und Rhodium als Sesquichloride, Ruthenium theils als Tetra-, theils als Bichlorid, Platin, welches vom Alkalinitrit gar nicht verändert wird, als Tetrachlorid. Osmium und Palladium können nach der S. 304 und 305 beschriebenen Behandlung nur spurenweise zugegen sein. Die Abwesenheit von Osmium ist Bedingung für das Gelingen der Trennung. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt der grösste Theil des Platinsalmiaks (nebst etwas Iridiumsalmiak) aus.

Zu der filtrirten grünen Lösung, welche also Iridium, Rhodium, Ruthenium und eine geringe Menge von Platin enthält, setzt man Natriumnitrit und kocht, bis dieselbe hell orangegelb geworden ist. Bei Gegenwart von Iridium ist das Natriumnitrit dem Kaliumsalze vorzuziehen, weil ersteres ein durch Salzsäure leicht zersetzbares Doppelsalz mit Iridium bildet (vergl. S. 272).

Die kochende gelbe Lösung wird mit so viel Natriumsulfid versetzt, dass ein Theil des dunkelbraunen Sulfidniederschlages von Rhodium, Ruthenium und Platin (Iridium fällt nicht, s. S. 272) gelöst wird, was sich an der braungelben Farbe der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Nach dem Abkühlen werden die genannten drei Sulfide durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt und mit kochendem Wasser vollständig und ohne Unterbrechung ausgewaschen. Um das Filtrat, welches das gesammte Iridium enthält, von geringen Mengen der drei anderen Metalle zu befreien, neutralisirt man dasselbe mit Soda, kocht auf Zusatz einer kleinen Menge von Natriumnitrit und wiederholt die Fällung mit Natriumsulfid und Salzsäure.

Das iridiumhaltige Filtrat wird verdampft und mit überschüssiger Salzsäure in leicht lösliches Natrium-Iridiumchlorid verwandelt. Man verdampft auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von concentrirter Salmiaklösung zur Trockne und wäscht den Rückstand zuerst mit kaltem Wasser und darauf mit einer kalten concentrirten Salmiaklösung aus. Das Ammonium-Iridiumchlorid wird fein gepulvert, in

Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht, wodurch man das Salz in sehr schönen, glänzenden Krystallen erhält.

Das Sulfidgemisch von Rhodium, Ruthenium und Platin wird sammt dem Filter mit starker Salzsäure behandelt, mit kleinen Mengen von Salpetersäure versetzt und schwach erwärmt. Die verdünnte und filtrirte Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure auf und verdampft abermals. Aus der wässerigen Lösung der Chloride und Sulfate fällt man die drei Metalle nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zink aus. Nachdem man das feine Metallpulver gewaschen und getrocknet hat, mischt man es mit Chlorkalium und erhitzt im Chlorstrom bis zur dunkeln Rothgluth. Durch diese Behandlung erhält man wieder reine Doppelchloride, und die für die weitere Trennung störend wirkende Schwefelsäure ist eliminirt.

Das Gemisch der Doppelchloride von Rhodium, Ruthenium und Platin wird mit Kaliumnitrit gekocht und zur Trockne verdampft. Zieht man den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so geht das Kalium-Rutheniumnitrit in Auflösung.

Diese Operation wird in der Weise ausgeführt, dass man den gepulverten Rückstand mit absolutem Alkohol unter Anwendung eines Rückflusskühlers eine kurze Zeit kocht, die Lösung abfiltrirt und den Rückstand mit absolutem Alkohol auswäscht, bis das Filtrat mit Schwefelammonium die charakteristische Rutheniumreaction nicht mehr liefert. Man destillirt den Alkohol ab, und verwandelt das rückständige Doppelnitrit durch Zersetzen mit Salzsäure in Kalium-Rutheniumchlorid, dessen tief rosenrothe Lösung nur noch eine Spur Platin enthält.

Um das Ruthenium absolut rein zu erhalten, verdampft man die Lösung mit einem Ueberschuss von gesättigter Salmiaklösung zur Trockne. Nach nochmaligem Lösen und Verdampfen wäscht man mit kaltem Wasser die Alkalichloride aus und hat nun in der Hauptsache Ammonium-Rutheniumchlorid. Die Lösung dieses Salzes in heissem Wasser wird mit Ammoniak gekocht, bis sie eine gelbe Farbe annimmt, und darauf zur Trockne verdampft. Auf diese Weise wird das Ruthenium in das von Claus entdeckte Ruthenodiamminchlorid $Ru(NH_3)_4Cl_2 + 3H_2O$ verwandelt. Die gelbe Masse wird in kochendem Wasser gelöst und eine Lösung von Quecksilberchlorid hinzugefügt, worauf eine Verbindung der beiden Salze in Form eines schönen gelben, krystallinischen Niederschlages erhalten wird, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem aber leicht löslich ist und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Die Lösung, aus welcher das Doppelsalz gefällt wurde, enthält nur noch Spuren von Ruthenium und Platin. Durch Glühen des Doppelsalzes erhält man reines metallisches Ruthenium in Form einer silberweissen porösen Masse.

Die nach dem Auskochen mit Alkohol zurückbleibende Masse (s. oben) besteht aus Kalium-Platinchlorid, sowie aus der löslichen und

unlöslichen Form von Kalium-Rhodiumnitrit (vergl. S. 269). Man kocht sie mit verdünnter Salzsäure, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, verdampft auf Zusatz von Kaliumnitrit zur Trockne und kocht aufs neue mit absolutem Alkohol aus, wodurch manchmal noch eine Spur von Ruthenium ausgezogen wird. Der Rückstand wird alsdann, zur Ueberführung des löslichen Rhodiumsalzes in das unlösliche, mehrmals mit heissem Wasser aufgenommen und zur Trockne verdampft. Behandelt man nun die fein gepulverte Masse mit kochendem Wasser, so wird Kalium-Platinchlorid gelöst, während das Rhodiumsalz als fein krystallinisches, orangegelbes Pulver zurückbleibt.

Man löst dasselbe in heisser Salzsäure, verdampft mit Salmiak zur Trockne und glüht die Masse in einem Porcellantiegel, wobei reines, metallisches Rhodium als poröse Masse, mit Chlorkalium gemengt, erhalten wird.

Analyse der Platinrückstände
nach Bunsen.

Bunsen's Methode [1]) zur Untersuchung von Platinrückständen, welche ausser Osmium alle übrigen Platinmetalle, und besonders viel Rhodium enthalten, besteht in folgendem:

Zur Trennung des Platins und Palladiums von Rhodium, Iridium und Ruthenium erhitzt man die mit der Hälfte oder einem Drittel ihres Gewichtes Salmiak vermischte Masse in einem hessischen Tiegel bis zur vollständigen Verdampfung des Salmiaks. Nachdem man das Glühen bis zum Auftreten von Eisenchloriddämpfen fortgesetzt hat, erhitzt man die Masse in einer Porcellanschale mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte roher Salpetersäure und verdampft bis zur Syrupconsistenz. Durch das Glühen mit Salmiak werden die nicht zur Platingruppe gehörenden Metalle zum Theil in Chlormetalle verwandelt, Rhodium, Iridium und Ruthenium werden in Königswasser unlöslich, und die Kieselsäure geht aus dem schleimigen in einen pulverigen Zustand über und wird leicht filtrirbar. Die Chlorverbindungen liefern beim Behandeln mit Salpetersäure genug Salzsäure, um das Platin als Tetrachlorid zu lösen, während das in der geglühten Masse noch vorhandene Kupfer und Eisen vorübergehend gebildetes Palladiumchlorid zu Chlorür reduciren, welch letzteres von Chlorkalium nicht gefällt wird.

Die mit Wasser verdünnte Lösung wird filtrirt und mit Chlorkalium gesättigt, wodurch der grösste Theil des Platins sich als Kalium-Platinchlorid abscheidet, welches zunächst mit Chlorkalium und schliesslich mit absolutem Alkohol gewaschen wird. Die alkoholischen Filtrate werden nicht mit der Lösung vereinigt.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 265 (1868).

Das palladiumhaltige Filtrat vom Platinniederschlag wird in einer verschliessbaren Flasche, die es nur zur Hälfte anfüllen darf, unter häufigem Umschütteln mit Chlor gesättigt, wodurch alles Palladium als zinnoberrothes Kalium-Palladiumchlorid, verunreinigt mit Platin und etwas Iridium und Rhodium, abgeschieden wird.

Um aus der Lösung, aus welcher der Niederschlag abgeschieden wurde, den Rest des Platins zu erhalten, verdampft man dieselbe mit Salzsäure nicht ganz zur Trockne und verreibt den Rückstand mit möglichst wenig Wasser zum Auflösen des Chlorkaliums. Nachdem dieses entfernt ist, bleibt ein schmutziggelber Rückstand, den man mit Natronhydrat und einigen Tropfen Alkohol kocht. Der hierbei entstehende Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorkalium gesättigt. Es resultirt reines Kalium-Platinchlorid, dessen Mutterlauge keine Platinmetalle mehr enthält.

Zur Reinigung des Kalium-Palladiumchlorids wird dasselbe in kochendem Wasser gelöst, wobei es theilweise zu Chlorür reducirt wird. Durch Zusatz von Oxalsäure in Krystallen reducirt man es vollständig; danach verdampft man zur Trockne und rührt den Rückstand mit Chlorkaliumlösung an, wobei wieder Kalium-Platinchlorid zurückbleibt.

Aus der braunen, durch Eindampfen concentrirten Lösung schiessen beim Abkühlen grosse, grüne Krystalle von Kalium-Palladiumchlorür an.

Das noch in Lösung verbleibende Palladium wird als Jodür abgeschieden. Man neutralisirt die Lösung vorsichtig mit Aetznatron, wodurch Eisen und Kupfer gefällt werden, filtrirt und versetzt mit Jodkalium, wovon jeder Ueberschuss zu vermeiden ist, da der Niederschlag sich sonst wieder lösen würde. Das Palladiumjodür wird durch Glühen im Wasserstoffstrome zu Metall reducirt, wobei zuletzt stark erhitzt werden muss. Das Palladium löst sich, wenn es rein ist, in Salpetersäure auf.

Da die Mutterlaugen, aus welchen die Platin- und Palladiumsalze erhalten wurden, noch etwas Iridium und Rhodium enthalten können, so verdampft man dieselben mit einer kleinen Menge Jodkalium zur Trockne, löst die Jodide der beiden Metalle in Königswasser und fügt die Lösung zu der Hauptlösung.

Zur Trennung von Ruthenium, Rhodium, Iridium, welche in dem Rückstande von der Behandlung der mit Salmiak geglühten Masse mit Salpetersäure und Wasser (S. 308) enthalten sind, trägt man diesen Rückstand, nachdem man ihn mit etwas Salmiak geglüht hat, zunächst in einen 2 Liter fassenden hessischen Tiegel ein, in welchem man 3 bis 3,5 kg Zinkabfälle (auf etwa 400 g Material) unter einer Chlorzinkschicht zum Schmelzen erhitzt hat. Die Chlorzinkschicht wird dadurch hergestellt, dass man auf das geschmolzene, mit einer Oxydschicht bedeckte Zink Chlorammonium aufstreut. Hierbei wird Zinkchlorid gebildet, welches das Oxyd auflöst und die Metalloberfläche glänzend macht, so dass die

Platinmetalle mit dem Zink in directe Berührung kommen und leicht gelöst werden, während andererseits die sich bildenden Gase, Wasserstoff und Ammoniak, auf die Oxyde und Chloride der Metalle reducirend wirken und somit die ganze Menge der Platinmetalle von dem schmelzenden Zink aufgenommen wird.

Man erhält die Temperatur zwei bis drei Stunden lang eben über dem Schmelzpunkt der Legirung, wobei man, so oft die Masse zähflüssig werden will, etwas Salmiak darauf streut.

Die erkaltete Masse besteht aus drei Schichten, deren oberste keine Platinmetalle enthält und sich leicht durch einen Hammerschlag abtrennen lässt. Die zweite Schicht enthält einige schwer schmelzbare Stücke einer Legirung von Zink mit Platinmetallen, in basischem Chlorzink eingeschlossen; die unterste besteht aus einem schön krystallisirten Regulus. Aus der mittleren, gröblich pulverisirten, mit kaltem Wasser aufgeweichten Schicht werden die metallischen Brocken abgeschlämmt, mit dem Hauptregulus vereinigt und das Ganze mit 500 g Zink und etwas Salmiak umgeschmolzen. Die Schmelze wird granulirt und danach in rauchender Salzsäure aufgelöst.

Das schwere Metallpulver wird durch wiederholtes Digeriren mit Salzsäure von noch anhaftendem Zink, Eisen, und auch von Blei und Kupfer gereinigt, denn die beiden letzteren Metalle lösen sich unter diesen Umständen, wahrscheinlich unter dem Einfluss von elektrischen Strömen, ebenfalls. Nach dem Trocknen besitzt das Metallpulver die Eigenschaft, beim Erhitzen zu explodiren, eine Erscheinung, die sich wohl aus dem Uebergange einer allotropen Modification dieser Metalle in die gewöhnliche erklärt.

Das Pulver, welches ausser Rhodium, Iridium und Ruthenium noch Spuren von Platin, Palladium und Iridium, sowie von Blei, Kupfer, Eisen und Zink enthält, wird mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von entwässertem, fein gepulvertem Chlorbaryum gemengt und in einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt. Man benutzt hierzu gewöhnliche Rundkölbchen, welche liegend, in Magnesia eingebettet, jedes über einem Brenner, durch Gummistopfen und Glasröhren so mit einander verbunden sind, dass der Chlorstrom aus einem in das andere tritt. Man erhitzt so lange, bis das in dem Halse der Kolben sich absetzende Sublimat von Eisenchlorid überall ziemlich gleiche Stärke zeigt. Letzteres wird nach dem Oeffnen der Kolben zuerst mit Papier entfernt und darauf die dunkelbraune, wenig zusammengesinterte Masse mit Wasser übergossen, in welchem sie sich unter lebhafter Erhitzung zum grössten Theile löst. Der ungelöste Rückstand enthält sämmtliches Ruthenium. Man reducirt ihn im Wasserstoffstrome, schmelzt die Masse mit Zink zusammen und erhält das Ruthenium nach dem Auflösen des Regulus in Salzsäure.

Aus der vorhin erhaltenen Lösung fällt man das Baryum durch Schwefelsäure aus und reducirt im Filtrate die Metalle durch Einleiten

von Wasserstoffgas bei einer Temperatur von fast 100°, eine Operation, welche mehrere Tage in Anspruch nimmt. Platin und Palladium scheiden sich zuerst ab, dann Rhodium und zuletzt Iridium. Man unterbricht am besten die Operation, wenn die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe angenommen hat, filtrirt die ausgeschiedenen Metalle ab und verarbeitet das in Lösung gebliebene Iridium, nach dem Verdampfen, Schmelzen mit Natriumcarbonat und Behandeln mit Königswasser, mit anderen Mengen von Rückstand, wie weiter unten beschrieben wird.

Aus den gefällten Metallen werden Platin und Palladium durch Königswasser ausgezogen, welche, wie oben angegeben, getrennt werden.

Der in Königswasser unlösliche Rückstand, welcher bei dieser Behandlung zum Theil oxydirt wurde, wird durch schwaches Glühen im Wasserstoff reducirt und sammt dem vorhin erhaltenen iridiumhaltigen Theil von neuem mit Chlorbaryum und Chlor aufgeschlossen. Nachdem aus den erzeugten Chlorverbindungen die letzten Spuren von Platin und Palladium durch Kochen mit Natron und Fällen mit Chlorkalium und Jodkalium entfernt sind, bleibt noch Rhodium und Iridium zu trennen übrig.

Zu diesem Zwecke wird die braunrothe Flüssigkeit mit Salzsäure eingedampft, filtrirt und nach Hinzufügen eines grossen Ueberschusses von Natriumhydrosulfit einige Tage in der Kälte stehen gelassen. Dabei scheidet sich, unter allmählicher Entfärbung der Flüssigkeit, das Rhodium als citronengelbes Natriumdoppelsalz ab, welches nach dem Waschen mit Wasser fast rein ist. Auf 100° erhitzt, scheidet die Lösung noch weitere Mengen des Salzes ab, die aber von gelbweisser Farbe und iridiumhaltig sind.

Concentrirt man die von diesen Niederschlägen abfiltrirte Lösung, so erhält man zwei weitere Niederschläge: einen aus weissgelben Flocken bestehend, welcher nur Iridium mit Spuren von Rhodium enthält, während der andere ein schweres, krystallinisches Pulver bildet, von welchem der flockige, iridiumhaltige Niederschlag durch Decantation getrennt werden kann.

Um nun das Iridium vom Rhodium zu trennen, trägt man die gelben Niederschläge in kleinen Mengen in heisse concentrirte Schwefelsäure ein und erhitzt bis zum Verdampfen der Schwefelsäure. Beim Auskochen des Rückstandes mit Wasser löst sich das Iridiumsulfat mit chromgrüner Farbe, während Rhodium-Natriumsulfat als fleischrothes schweres Pulver zurückbleibt. Letzteres wird durch Auskochen mit Wasser und mit Königswasser gewaschen, und giebt beim Glühen Natriumsulfat und reines Rhodium.

Aus dem in der Kälte durch Natriumhydrosulfit zuerst erhaltenen gelben Niederschlage erhält man durch diese Behandlung ganz reines Rhodium. Das in den späteren Fällungen enthaltene ist dagegen mit Iridium verunreinigt. Man verarbeitet dieselben des-

halb für sich mit Schwefelsäure und behandelt das durch Glühen getrennte Rhodium noch einmal mit Chlorbaryum und wiederholt die Operationen.

Die grüne, nur Iridium enthaltende Lösung wird durch Abdampfen von Schwefelsäure befreit; schliesslich erhitzt man die Porcellanschale sammt dem Rückstande in einem hessischen Tiegel und erhält so Natriumsulfat und Iridiumsesquioxyd, welch letzteres nach dem Auskochen mit Wasser als schwarzes Pulver zurückbleibt.

Analyse des Platin-Iridiums.

Methode von H. Sainte-Claire Deville und J. S. Stas. Das für die Herstellung der Ur-Meterstäbe bestimmte Metall ist von Deville und Stas analysirt und das Resultat ihrer Untersuchungen in den Procès-verbaux des séances de 1877, herausgegeben vom Comité international des poids et mesures, niedergelegt worden. Da wohl in keinem anderen Fall mehr Sorgfalt auf die Analyse von Platinlegirungen angewandt worden ist, so möge die Methode hier in extenso Platz finden.

1. Aufschliessung der Legirung durch Blei.

5 g der gewalzten Legirung werden mit 50 g reinem Blei in einen aus gereinigter Kohle hergestellten Tiegel gebracht, letzterer bedeckt in einen Porcellantiegel gestellt und der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit zerkleinerter Holzkohle ausgefüllt. Das Ganze wird vier Stunden lang der Temperatur des schmelzenden Goldes ausgesetzt, und der erhaltene Regulus gewogen, um den Verlust an Blei zu bestimmen (letzteres geschieht zu dem Zwecke, die zur Fällung des Bleies erforderliche Schwefelsäure berechnen zu können).

2. Behandlung der erhaltenen Bleilegirung.

Man bringt dieselbe in eine 400 ccm Wasser enthaltende Porcellanschale, welche mit einem Trichter überdeckt ist, erhitzt das Wasser zum Sieden und fügt reine Salpetersäure hinzu, bis die Gasentwickelung beginnt. Das portionenweise Zusetzen von Salpetersäure wird unter beständigem Erhitzen fortgesetzt, bis alles Lösliche sich in sehr verdünnter salpetersaurer Lösung befindet. Die erhaltene Bleilösung enthält die angewandte Bleimenge, abzüglich des Verlustes und einer Menge von 0,550 g Blei, welche mit dem Platin legirt bleibt; sie enthält ausserdem Platin, Rhodium, Palladium, Kupfer und Eisen.

Der von der schwachen Salpetersäure nicht angegriffene Rückstand enthält einerseits eine Legirung von Platin und Rhodium mit

Blei, andererseits Iridium, Ruthenium und Eisen, ebenfalls zu einer Legirung unter einander vereinigt.

3. Behandlung der Bleinitratlösung.

Man versetzt die filtrirte Lösung mit der für die vollständige Ausfällung des Bleies nöthigen, durch Titration ermittelten Menge reiner Schwefelsäure, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Klärung und überlässt das Ganze 24 Stunden sich selbst. Die überstehende Flüssigkeit wird auf ein Filter decantirt, das Bleisulfat zunächst durch Decantation und schliesslich auf dem Filter ausgewaschen. Lösung und Waschwasser werden bis zur gänzlichen Verjagung der Salpetersäure erhitzt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine gelb gefärbte Lösung bildet, während das Bleisulfat rosa oder orange gefärbt erscheint. Nachdem man das Ganze auf ein kleines Filter gebracht hat, wird die Lösung sammt dem Waschwasser concentrirt und das Bleisulfat mit einer alkalischen Lösung von Ammoniumcarbonat übergossen, so lange, bis das gebildete Bleicarbonat rein weiss erscheint. Das Bleicarbonat wird mit Wasser gewaschen, das Waschwasser zur Hälfte verdampft, das ausgeschiedene Bleicarbonat abfiltrirt und die klare Lösung, nachdem man sie concentrirt und mit Salzsäure angesäuert hat, mit dem gelben Filtrat vom Bleisulfat vereinigt.

Diese gelbe Lösung enthält Platin, Rhodium, Palladium, Kupfer und Eisen.

Zur Abscheidung der grösseren Menge Platin giesst man die kalte Lösung in eine gesättigte Salmiaklösung, welche so viel festes Salz enthält, dass das Ganze sich damit sättigen kann, erhitzt auf ungefähr 100^0 und lässt erkalten. Nach 24 stündigem Stehen sammelt man das gelb oder grün [1]) gefärbte Platindoppelsalz auf einem Filter und wäscht mit gesättigter Salmiaklösung aus, worauf man das Platin, wie weiter unten angegeben, bestimmt.

Die Mutterlauge sowie das Waschwasser des grünen oder gelben Platinniederschlages werden mit reinem Ammoniumacetat und reiner Ameisensäure sowie mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, darauf zum Sieden erhitzt und zwei bis drei Tage, oder richtiger so lange im Sieden erhalten, bis alle durch Ameisensäure fällbaren Metalle ausgeschieden sind.

Der erhaltene Metallniederschlag besteht aus Platin, Rhodium und Palladium; in Lösung bleiben Kupfer und Eisen, sowie Platin und Rhodium, falls die Reduction durch Ameisensäure nicht bis zu Ende geführt wurde.

---

[1]) Das Ammonium-Platinchlorid, welches sich aus einer Salmiaklösung absetzt, in welcher Ammonium-Rhodiumchlorid enthalten ist, ist oft mehr oder weniger stark grün gefärbt.

Zur Trennung des Platins, Rhodiums und Palladiums erhitzt man den Metallniederschlag, nachdem man ihn gewogen hat, mit Kaliumhydrosulfat, wobei darauf zu achten ist, dass man die Temperatur hoch genug steigert, um das bei niedriger Temperatur gelöste Platin unlöslich zu machen, aber auch nicht zu hoch, um nicht einen Theil des gelösten Rhodiums und Palladiums unlöslich zu machen. Unter diesen Bedingungen bleiben Rhodium und Palladium in Lösung. Man nimmt mit Wasser auf und filtrirt das Platin und Spuren von Bleisulfat ab. Nach gründlichem Auswaschen behandelt man den Rückstand auf dem Filter zunächst mit Ammoniumcarbonat und darauf mit warmer, verdünnter Salpetersäure, wodurch das Blei entfernt wird; der Rückstand ist Platin.

In der filtrirten, klaren Lösung von Kaliumhydrosulfat fällt man das Palladium durch Quecksilbercyanid bei 60°. Das Palladiumcyanür wird nach 24 Stunden abfiltrirt, gewaschen, im Leuchtgasstrome reducirt und gewogen.

Das Filtrat erhitzt man mit Ammoniumacetat und Ameisensäure zum Sieden, wodurch Rhodium und Quecksilber zusammen gefällt werden, glüht die Metalle und reducirt das rückständige Rhodiumoxyd mittelst Leuchtgas zu Metall, welches gewogen wird.

Die Lösung, aus welcher Platin, Rhodium und Palladium durch Ameisensäure abgeschieden wurden, und welche noch Eisen und Kupfer enthält, wird zunächst mit überschüssigem Chlorwasser und darauf mit Ammoniak versetzt, alsdann zum Kochen erhitzt und filtrirt. Das Eisenoxyd wird gewaschen, geglüht und gewogen; dasselbe kann noch Platin enthalten. Man behandelt es mit warmer Chlorwasserstoffsäure, welcher man eventuell etwas Jodammonium hinzufügt; bleibt hierbei ein Rückstand, so wird derselbe gewaschen, geglüht und gewogen und danach mit verdünntem Königswasser in der Wärme behandelt, um zu prüfen, ob er aus reinem Platin besteht.

Zur ammoniakalischen Lösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, verjagt das überschüssige Ammoniak und Schwefelammonium durch Kochen, filtrirt und wäscht das Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Nach dem Rösten des Sulfids wird das Kupfer als Oxyd gewogen. Zur Prüfung auf einen Gehalt an Platin wird dasselbe in Salzsäure gelöst, ein etwaiger Rückstand gewogen und mit Königswasser wie vorhin auf Platin untersucht.

Die auf die beschriebene Weise von Platin, Rhodium, Palladium, Eisen und Kupfer befreite Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft; bleibt hierbei ein Rückstand, so behandelt man denselben nach einander mit Wasser, Salzsäure und Flusssäure, um die aus den Gefässen stammenden Alkalien, Kalk und Kieselsäure zu beseitigen, und untersucht das Ungelöste qualitativ und quantitativ auf Platin und Rhodium.

4. Behandlung des in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Rückstandes. — Trennung des Platins und Rhodiums.

Der unter 2. bleibende Rückstand wird in einer mit einem Trichter überdeckten Porcellanschale mit einer Mischung von 90 Thln. Wasser und 10 Thln. concentrirtem Königswasser (4 Vol. concentrirte Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure, spec. Gewicht 1,3) erwärmt.

Blei, Platin und Rhodium lösen sich bei niedriger Temperatur. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht den Rückstand sorgfältig aus. Zur grösseren Sicherheit lässt man das Filtrat und die Waschwasser noch durch ein zweites Filter laufen, um Spuren von durchgelaufenem Niederschlag zurückzuhalten. Dieser unlösliche Rückstand besteht aus Iridium, Ruthenium und Eisen. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Chlorwasser aufgenommen, das Blei mit verdünnter, titrirter Schwefelsäure abgeschieden und das Ganze aufs neue zur Trockne verdampft.

Der aus Platinchlorid, Rhodiumchlorid und Bleisulfat bestehende Rückstand wird mit Chlorwasser aufgenommen und das Bleisulfat abfiltrirt. Ist letzteres gefärbt, so entzieht man ihm in der S. 313 angegebenen Weise das beigemengte Rhodium und Platin durch Ammoniumcarbonatlösung.

Die Platinchloridlösung wird auf 100 ccm gebracht und in kaltem Zustande nach und nach in 200 ccm einer gesättigten Salmiaklösung gegossen, worin sich eine zur Sättigung der zugefügten Lösung genügende Menge Salmiak befindet. Das Ganze wird auf dem Wasserbade auf ungefähr 100° erhitzt. Sobald der Platinniederschlag sich abgesetzt hat, giesst man die klare Lösung ab und übergiesst den Niederschlag mit einer auf 100° erhitzten Lösung von Salmiak, deren Volumen demjenigen des Niederschlages annähernd gleich ist. Diese heisse Auswaschung wird noch dreimal wiederholt. Danach lässt man das Platinsalz sich abkühlen und concentrirt die Lösungen und Waschflüssigkeiten, bis sich beim Erkalten Salmiak aus denselben abscheidet. Der gelbe Platinniederschlag wird abfiltrirt und mit einer kalten, gesättigten Salmiaklösung gewaschen. Der gelbe oder grüne Platinniederschlag, der sich aus der Mutterlauge und den Waschflüssigkeiten des Hauptplatinniederschlages abgeschieden hat, wird auf einem besonderen Filter gesammelt und mit den Waschflüssigkeiten des Hauptfilters gewaschen.

Man nimmt die beiden Filter noch feucht aus den Trichtern heraus, legt sie, jedes für sich, in eine Porcellanschale von geeigneter Grösse, trocknet sie in einem Strome von Leuchtgas und zersetzt das Platinsalz bei möglichst niedriger Temperatur in dem Fig. 23 (a. f. S.) abgebildeten Apparat.

Dabei verflüchtigt sich der Salmiak gänzlich farblos. Nach erfolgter Reduction bringt man die Schalen eine nach der anderen in

eine Muffel, deren Temperatur gerade zur Verbrennung des bei der Verkohlung des Filters hinterbliebenen Kohlenstoffs hinreicht. Danach erhitzt man das Platin von neuem im Leuchtgase, um das beigemengte Rhodiumoxyd zu reduciren.

Fig. 23.

Nach dem Erkalten wird der erhaltene Platinschwamm in der Schale selbst gewogen.

Das so erhaltene Platin wird in den Schalen mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen, um das Rhodium zu lösen, wobei anfangs vorsichtig erhitzt werden muss, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden. Man versetzt die Schmelze zweimal mit einigen Tropfen Schwefelsäure und erhitzt das letzte Mal bis zur vollen Rothgluth, um das bei niedriger Temperatur gebildete Kalium-Platinsulfat zu zersetzen. Man giesst das Flüssige ab und behandelt das rückständige Platin mit einer frischen Menge von Hydrosulfat.

Das durch Rhodium roth, rosa oder gelb gefärbte Kaliumhydrosulfat wird gelöst und das Platin mit heissem Wasser bis zur ausbleibenden Baryumsulfatreaction ausgewaschen. Aus den Waschwassern erhält man nach langem Absetzen durch Abgiessen und Filtriren eine geringe Menge Bleisulfat, welchem noch Platin beigemengt ist. Um letzteres zu trennen, übergiesst man das Gemenge auf dem Filter mit Ammoniumcarbonat und wäscht mit letzterem so lange, als noch Sulfatreaction zu bemerken ist; zuletzt löst man das Bleicarbonat in heissem, salpetersäurehaltigem Wasser. Nach dem Einäschern des Filters wird der Rückstand mit dem in der Schale befindlichen Platin vereinigt, das Ganze bis zur Rothgluth erhitzt und gewogen.

Die roth, gelb oder rosa gefärbten, bisweilen auch farblosen Filtrate von Kaliumhydrosulfat werden vereinigt, ammoniakalisch gemacht, danach mit Essigsäure angesäuert und auf Zusatz von Ameisensäure zum Kochen erhitzt. Das Kochen wird wenigstens zwei Tage, bezw. so lange unterhalten, bis alles Rhodium gefällt ist, wobei von Zeit zu Zeit für Ersatz des verdunsteten Wassers und der Ameisensäure zu sorgen ist.

Das gefällte Rhodium wird, wenn es am Glase haftet, durch Reiben

losgelöst, auf ein Filter gebracht und gewaschen. Das Filter wird in einer kleinen tarirten Porcellanschale eingeäschert, das oxydirte Rhodium im Leuchtgas reducirt und in der Schale gewogen. Um sich zu vergewissern, dass das erhaltene Metall auch wirklich nur aus Rhodium besteht, erhitzt man es mit Kaliumhydrosulfat bis zur vollen Rothgluth. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, wägt ihn und behandelt ihn mit schwachem Königswasser; erfolgt Lösung, so bestand derselbe aus Platin, im anderen Falle aus Rhodium, welches der Wirkung des Kaliumhydrosulfats entgangen war.

Die von den gelben Platinniederschlägen erhaltenen Filtrate und Waschflüssigkeiten werden mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt und auf Zusatz von Ammoniumacetat und Ameisensäure zum Kochen erhitzt, um das vorhandene Platin und Rhodium zu reduciren. Nach 36- bis 48stündigem Kochen und häufigem Ersatz des verdampften Wassers und der Ameisensäure wird das gefällte Metall abfiltrirt und gewaschen. Das Verbrennen des Filters in der Porcellanschale, die Reduction im Leuchtgase, das Behandeln des gewogenen Rückstandes mit Kaliumhydrosulfat wird genau so bewirkt, wie vorhin angegeben.

Das ameisensäurehaltige Filtrat versetzt man mit Chlorwasser, darauf mit Ammoniak, filtrirt etwa gefällte Flocken von Eisenhydroxyd ab, glüht und wägt sie (S. 314).

Die salmiakhaltigen Lösungen werden unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft und der Rückstand auf Platin und Rhodium geprüft. Wenn die Flüssigkeiten genügend verdünnt und hinreichend lange mit Ameisensäure gekocht worden waren, so beträgt der Rückstand nicht mehr als ein halbes Milligramm.

Anstatt die in den Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten von den gelben Platinniederschlägen enthaltenen Doppelchloride von Platin und Rhodium mit Ameisensäure zu reduciren, fällt man die beiden Metalle als Sulfide.

Zu diesem Ende kocht man die vereinigten salmiakhaltigen Lösungen auf Zusatz von Schwefelammonium und verdampft das Ganze in einer mit einem Trichter überdeckten Porcellanschale im Luftbade zur Trockne. Der von Schwefelplatin und Schwefelrhodium stark braunroth gefärbte Salmiak wird mit Schwefelwasserstoffwasser aufgenommen, und die Sulfide mit demselben Reagens gewaschen. Nachdem man das Filter im Leuchtgas getrocknet und verkohlt hat, glüht man das Gemenge von Kohle, Platin und Rhodium vorsichtig, bis die Kohle vollständig verbrannt und das Rhodium oxydirt ist.

Der Rückstand wird im Leuchtgasstrome reducirt und das Metall gewogen. Zur Trennung des Platins vom Rhodium behandelt man das Pulver mit Kaliumhydrosulfat und verfährt im übrigen, wie oben beschrieben wurde.

5. Behandlung des in verdünntem Königswasser unlöslichen Rückstandes. — Trennung des Rutheniums, des Eisens und des Iridiums.

Die nach dem Behandeln mit verdünntem Königswasser zurückgelassene Legirung von Iridium, Ruthenium und Eisen wird schwach erhitzt und gewogen.

Man schmelzt in einem Goldtiegel 12 g reines Kaliumhydroxyd und 3 g Salpeter; sobald die Masse entwässert ist und ruhig fliesst, bringt man die Legirung in den Tiegel, bedeckt denselben mit einem Goldschälchen und neigt ihn, damit die während der Einwirkung verspritzten Theilchen der Masse gegen den oberen Theil seiner Wandung geschleudert werden. Nachdem man die Erhitzung wenigstens zwei oder höchstens drei Stunden lang bei dunkler Rothgluth unterhalten hat, lässt man langsam erkalten und dreht, während die Masse noch flüssig ist, den Tiegel in der Weise um seine Achse, dass die

Fig. 24.

Schmelze sich gleichförmig auf die Wand vertheilt und somit leichter in Lösung zu bringen ist.

Nach dem Erkalten füllt man den Tiegel zu drei Vierteln mit Wasser, wodurch das Kaliumruthenat sowie ein Theil des Kaliumiridats sich lösen.

Darauf bringt man den Inhalt des Tiegels, Gelöstes und Ungelöstes, in einen hohen, engen Stöpselcylinder von 100 ccm Inhalt, wäscht den Tiegel, reibt festhaftende Theile der Masse ab, spült sie mit Wasser in den Cylinder, füllt diesen zum grössten Theil mit Wasser, schüttelt um und lässt absitzen. Den Tiegel füllt man gleichfalls mit Wasser und lässt ihn bedeckt stehen.

Nachdem das Kaliumiridat und das Eisenoxyd sich abgesetzt haben, giesst man die klare Lösung behutsam in einen, in Fig. 24 dargestellten Destillirapparat. Zu dem im Cylinder bleibenden Reste fügt man sehr verdünnte, reine Natronlauge und füllt den Cylinder mit einer verdünnten Lösung von Natriumhypochlorit oder Chlorwasser, mit welchem man zuvor die im Goldtiegel noch anhaftenden Theilchen der Masse gelöst oder ausgespült hat.

Man schüttelt um, lässt stehen, giesst in den Destillirkolben ab und wiederholt das Ausschütteln mit sehr verdünnter Natriumhypochloritlösung so lange, bis das Kaliumruthenat vollständig ausgezogen ist, was man daran erkennt, dass die Hypochloritlösung sich nicht mehr gelb färbt.

Das im Cylinder zurückbleibende Gemenge von Kaliumiridat und Eisenoxyd übergiesst man mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumhypochlorit und stellt das Gefäss zur Seite, während man die Destillation der Ueberruthensäure vornimmt.

Die Vorlage des aus der Fig. 24 leicht verständlichen Destillirapparates enthält ein Gemisch von 800 Thln. reinem Wasser, 20 Thln. Salzsäure und 180 Thln. reinem, über geschmolzenem Kaliumhydroxyd destillirtem Alkohol. Das in den Destillirkolben eingeführte Rohr steht mit einem Chlorentwickler in Verbindung. Man leitet einen langsamen Strom von Chlorgas in den kalten Inhalt des Kolbens, bis alles freie Alkali in Chlorid und Hypochlorit umgewandelt ist, was sich an dem Vorhandensein von Chlor in dem Raume über der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Alsdann ist das Kaliumheptaruthenat, $KRuO_4$, welches sich durch die Einwirkung des Chlors auf das Kaliumruthenat gebildet hatte, in Ueberruthensäure und Chlorkalium zerfallen.

Man bringt nun die Temperatur der Flüssigkeit auf 70° und erhält sie zwischen 70° und 80°, so lange das Chlor noch die orangegelben Dämpfe der Ueberruthensäure mit fortführt.

Letztere verdichtet sich in den kalten Theilen des Ableitungsrohres in Form von orangegelben Tröpfchen, welche sich in der angesäuerten alkoholischen Flüssigkeit der Vorlage mit braungrüner Farbe lösen.

Wenn zwischen 70° und 80° keine Dämpfe von Ueberruthensäure mehr übergehen, so bringt man die Flüssigkeit in gelindes Sieden, und setzt dasselbe so lange fort, bis das durch die Condensation der Dämpfe gebildete Wasser nicht mehr gelb gefärbt ist.

Alsdann lässt man erkalten und bringt die stark alkalische Natriumhypochloritlösung aus dem Cylinder in den Kolben, während man auf das im Cylinder verbleibende Kaliumiridat und Eisenoxyd eine neue Menge Natriumhypochlorit giesst. Den Inhalt der Vorlage, welcher durch das aufgelöste Rutheniumchlorid stark braun gefärbt ist, giesst man aus, spült die Vorlage mit Wasser aus und beschickt sie mit verdünntem, angesäuertem Alkohol.

Nachdem man den Inhalt des Destillirkolbens von neuem in der Kälte mit Chlor gesättigt hat, destillirt man die Ueberruthensäure in derselben Weise wie vorhin.

Man erneuert die Natriumhypochloritlösung über dem Kaliumiridat im Cylinder zum dritten Male und gewinnt das ausgezogene Ruthenium in derselben Weise wie bei den vorherigen Operationen. Die vollständige Extraction des Iridats ist daran zu erkennen, dass die mit Chlor und unterchloriger Säure gemischten Wasserdämpfe die Vorlageflüssigkeit kaum noch färben.

Es ist durch den Versuch nachgewiesen, dass ein halbes Milligramm Ruthenium als Chlorverbindung ein Volumen von 100 ccm verdünntem, angesäuertem Alkohol noch deutlich gelb färbt.

Der die Ueberruthensäure enthaltende Alkohol wird vor und nach in eine kleine tarirte Porcellanschale gegossen und im Luftbade zur Trockne verdampft.

Der Rückstand von Rutheniumchlorid wird im Leuchtgasstrome reducirt, zunächst bei niedriger Temperatur und danach bei voller Rothgluth, um der Masse ein metallisches Aeussere zu geben. Das blätterförmige Metall wird gewogen und darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet; die Waschwasser werden durch ein Filter gegossen. Die auf diesem Filter zurückgebliebenen Metalltheilchen werden nach dem Trocknen mit der Hauptmenge vereinigt und die Gesammtmenge von Ruthenium zum zweiten Male gewogen.

Danach prüft man das Metall gegen eine concentrirte Lösung von Natriumhypochlorit, in welcher reducirtes Ruthenium sich mit gelbgrüner Farbe unter Entwickelung eines starken Ozongeruches vollständig löst.

Zur Trennung des Eisens und des Iridiums verdampft man den Inhalt des Destillirkolbens nebst dem Waschwasser in einer Porcellanschale zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fügt das Kaliumiridat und Eisenoxyd aus dem Stöpselcylinder hinzu. Darauf kocht man das Ganze auf Zusatz von Alkohol und Aetznatron, um das gelöste Iridium unlöslich zu machen. Die gefällten Oxyde werden auf dem Filter zuerst mit Wasser, dem, um das Durchlaufen des Iridiumoxyds zu verhindern, eine geringe Menge Salmiak zugesetzt wurde, darauf mit verdünntem Alkohol und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen.

Nachdem man das Filter getrocknet und so viel als möglich von seinem Inhalt befreit hat, verbrennt man es auf dem Deckel einer Platinschale. Die Oxyde von Iridium und Eisen werden in einem bedeckten Platingefässe geglüht.

Dieses Glühen muss, damit kein Verlust durch Verspritzen entsteht, mit vieler Vorsicht bewerkstelligt und lange genug fortgesetzt werden, um sicher zu sein, dass die Oxydation der Metalle eine voll-

ständige ist, und dass das lösliche Iridiumoxyd in die in verdünnter, kochender Salzsäure unlösliche Form übergeführt ist.

Der erkaltete Rückstand wird mit einer mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung von Jodammonium erhitzt, wobei das Eisen vollständig in Lösung geht, während das Iridiumoxyd ungelöst bleibt. Die filtrirte Eisenlösung und das Waschwasser werden in einem Glasgefässe mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzt und darauf mit einem Ueberschuss von Ammoniak bis zum Kochen erhitzt. Das Eisenhydroxyd wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Da das gewogene Eisenoxyd noch Iridiumoxyd, ferner Kieselsäure und auch Thonerde enthalten kann, so bringt man dasselbe in ein tarirtes Platinschiffchen, legt dieses in ein Schiffchen von gereinigter Kohle und erhitzt das Ganze in einem Porcellanrohr in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas, dem etwas Wasserstoff beigemengt wird, zur Rothgluth.

Das Eisen wird als Chlorid verflüchtigt, die aus den angewandten Glas- und Porcellangefässen stammenden Verunreinigungen, Kieselsäure und Thonerde, bleiben zurück. Der Rückstand wird, behufs Oxydation des Iridiums, in einer Muffel geglüht und darauf gewogen; aus der Gewichtsverminderung berechnet man den Gehalt an Eisen.

Der im Platinschiffchen befindliche Rückstand wird mit dem im Platingefässe (S. 320) enthaltenen Iridiumoxyd vereinigt und das Ganze mit Chlorwasser behandelt, um das aus dem Goldtiegel stammende Gold zu lösen. Nach dem Auswaschen und Verbrennen des Filters digerirt man das Iridiumoxyd in einer Platinschale wenigstens eine halbe Stunde lang mit Fluorwasserstoffsäure. Danach wird Wasser zugegeben und das Iridiumoxyd ausgewaschen, wobei man die Waschwasser durch ein in einem Silbertrichter befindliches Filter laufen lässt. Man trocknet, verbrennt das Filter, reducirt das Iridiumoxyd im Leuchtgas und wägt das Metall.

Das auf diese Weise erhaltene Iridium enthält kein Ruthenium mehr. Dennoch muss man das Metall noch einmal, wie S. 318 angegeben, mit Aetzkali und Salpeter im Goldtiegel schmelzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und mit einer verdünnten, alkalischen Natriumhypochloritlösung in den Destillationsapparat gebracht (S. 318), die Lösung in der Kälte mit Chlorgas gesättigt und zuletzt zum Sieden erhitzt. Enthielt das Iridium noch Ruthenium, so färbt sich das, Alkohol und Säure enthaltende Wasser der Vorlage. In diesem Falle verdampft man letzteres zur Trockne, reducirt das Rutheniumchlorid im Leuchtgas, wägt das Metall, wäscht und wägt es von neuem und fügt das Gewicht des so erhaltenen Rutheniums dem S. 320 gefundenen hinzu, während man das Gewicht des Iridiums um dieselbe Grösse zu vermindern hat.

6. Directe Behandlung der Legirung mit concentrirtem Königswasser; directe Trennung des Rutheniums.

Anstatt die Trennung des Iridiums, Rutheniums und des Eisens vom Platin mittelst der Platin-Bleilegirung zu bewirken, kann man das dünn gewalzte Metall auch direct in Königswasser auflösen.

Zu dem Ende bringt man 5 g Metall in den Fig. 24 abgebildeten Destillirapparat, übergiesst mit 75 ccm concentrirtem Königswasser und erhitzt den Kolben drei Tage lang in einem auf 60⁰ bis 70⁰ erwärmten Wasserbade, wobei alles Metall in Lösung geht. Darauf erhitzt man den Kolben in einer gesättigten Chlorcalciumlösung und destillirt bis zur Trockne, wobei die Vorlage abgekühlt werden muss. Den Rückstand übergiesst man von neuem mit Königswasser und destillirt wieder bis zur Trockne ab. Das gesammte Destillat wird zur Trockne verdampft, der sehr geringe Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen und diese Lösung, zur Trennung der gebildeten Chloride, in den Destillirkolben zurückgegeben. Man setzt nun zu der Lösung reine Natronlauge und darauf reine Natriumhypochloritlösung, beide in genügender Menge, um die ausgeschiedenen Oxyde in dem Alkali und dem Hypochlorit zu lösen.

Das Sättigen mit Chlorgas und die Destillation werden genau in derselben Weise bewirkt, wie S. 319 beschrieben wurde.

Geht keine Ueberruthensäure mehr über, so lässt man erkalten, wechselt den Inhalt der Vorlage und destillirt auf Zusatz von Alkali und Hypochlorit von neuem, und wiederholt die Operation, bis alles Ruthenium überdestillirt ist.

Die weitere Behandlung des Destillates ist genau dieselbe wie die S. 320 angegebene. Das gewogene Ruthenium wird schliesslich mit Natriumhypochlorit geprüft (S. 320).

Der Destillationsrückstand, welcher alle Metalle der Legirung, mit Ausnahme des Rutheniums, enthält, wird in einer Porcellanschale zur Verjagung des Ueberschusses an unterchloriger Säure eingedampft. Die concentrirte Lösung wird mit Alkohol versetzt, mit reiner Natronlauge alkalisch gemacht und darauf in der mit einem Trichter überdeckten Schale vorsichtig bis zur vollständigen Ausfällung der Metalloxyde oder der Metalle, d. h. bis zur Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit erhitzt.

Man filtrirt, wäscht mit Wasser so lange aus, bis der Niederschlag anfängt, durchs Filter zu gehen und das Filter sich blau färbt. Darauf setzt man das Waschen mit salmiakhaltigem Wasser fort und verdrängt dieses zuletzt durch verdünnten Alkohol. Das bei 50⁰ getrocknete Filter wird vom Niederschlage befreit und verbrannt, die Asche zum Niederschlage gefügt und das Ganze mit der grössten Vorsicht anfangs im bedeckten, zuletzt im offenen Gefässe erhitzt. Die geglühte Masse wird mit heissem, stark salzsäurehaltigem Wasser, dem

man etwas Jodammonium zusetzt, behandelt, wodurch Eisen, Kupfer und eine kleine Menge von Iridium, Rhodium, Palladium, Kieselsäure und Thonerde sich lösen. Man filtrirt, wäscht den Rückstand aus und fällt und bestimmt das Eisen im Filtrate, wie S. 321 beschrieben wurde.

Das Eisenoxyd, welches noch Iridium, Rhodium, Palladium, Kieselsäure und Thonerde in geringen Mengen enthalten kann, wird, wie S. 321 angegeben, im Salzsäurestrom verflüchtigt, wobei man das Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz des Platinschiffchens fortsetzt. Hierauf wird oxydirend in der Muffel erhitzt und das Eisen berechnet.

Der Rückstand im Platinschiffchen wird mit dem im salzsäurehaltigen Wasser unlöslichen Antheil vereinigt. Ferner wird das Filtrat vom Eisenhydroxyd, welches infolge des Kupfergehaltes blau gefärbt ist und geringe Mengen von Rhodium und Palladium enthält, mit Essigsäure übersättigt und durch Kochen mit Ameisensäure reducirt. Der abfiltrirte, sehr geringe Niederschlag wird nach dem Verbrennen des Filters ebenfalls zu den vorhin erwähnten vereinigten Rückständen, welche Platin, Iridium und den Rest von Rhodium und Palladium enthalten, hinzugefügt.

Das ameisensäurehaltige Filtrat wird heiss mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und bis zur vollständigen Abscheidung des Schwefelkupfers gekocht. Letzteres wird durch Rösten in Oxyd verwandelt (vergl. S. 314).

Die vorhin erwähnten vereinigten Rückstände, welche das Platin, sowie die Oxyde von Iridium, Rhodium und Palladium enthalten, werden im Leuchtgasstrome reducirt und alsdann in einen Porcellantiegel eingetragen, in welchem man 50 g reines Blei zum Schmelzen erhitzt hat. Man bedeckt das geschmolzene Metall mit 20 bis 25 g reinem, geschmolzenem Cyankalium, stellt den bedeckten Tiegel in einen grösseren Porcellantiegel, welchen man ebenfalls bedeckt. Das Ganze wird nun einige Zeit in einer Muffel zur hellen Rothgluth erhitzt. Um das Iridium gleichförmig in der Blei-Platinlegirung zu vertheilen, nimmt man den Tiegel aus der Muffel heraus und rührt einige Minuten lang mit einem mit Cyankalium getränkten Pfeifenrohre um. Darauf erhitzt man die bedeckten Tiegel aufs neue bis zur hellen Rothgluth oder richtiger so lange, bis die Oberfläche des geschmolzenen Bleies vollkommen glänzend und convex geworden ist. Nach dem Abkühlen bringt man den Tiegel, in welchem sich eine krystallinische Blei-Platinlegirung unter einer weissen Schlacke von Cyankalium befindet, in kaltes Wasser, giesst dieses ab und bringt das Cyankalium mit heissem Wasser vollständig in Lösung.

Die Cyankaliumlösung enthält etwas Blei, aber keine anderen Metalle.

Der gut gewaschene Regulus besteht aus einer Legirung von Blei, Platin, Rhodium und Palladium, in welcher das Iridium suspendirt ist.

Zunächst behandelt man diese Legirung mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure. Nach dem Abgiessen der Nitratlösung behandelt man den Rückstand mit verdünntem Königswasser, welches die Platin-Bleilegirung unter Zurücklassung des Iridiums auflöst. Die erhaltenen Lösungen, Nitrate und Chloride, werden nach den angegebenen Methoden analysirt.

Das Iridium wird in einem Platingefässe mit fast gesättigter Fluorwasserstoffsäure digerirt, welche etwa vorhandene, aus dem Porcellan stammende Kieselsäure auflöst, danach mit Wasser gewaschen, geglüht, im Leuchtgasstrome reducirt und gewogen.

Zur Prüfung auf Reinheit schmelzt man das Metall im Goldtiegel mit dem 16fachen Gewichte Aetzkali und dem 6fachen Gewichte von reinem Salpeter, die beide vorher umgeschmolzen wurden. Nachdem man $2^1/_2$ bis 3 Stunden bei voller Rothgluth erhitzt hat, behandelt man die erkaltete Schmelze zuerst mit Wasser und dann mit einer Lösung von Natriumhypochlorit. Die Lösungen, welche das Kaliumiridat in Suspension enthalten, werden in dem Fig. 24 abgebildeten Apparate zum Abdestilliren des Rutheniums behandelt, wobei man finden wird, dass das Iridium nur unbedeutende Spuren von Ruthenium enthält.

7. Behandlung der Legirung mit Königswasser; Abscheidung der durch Ameisensäure reducirbaren Metalle und Bestimmung des Eisens und Kupfers.

Die dünn gewalzte, gereinigte Legirung wird im Apparate Fig. 24, S. 318, wie beschrieben, in concentrirtem Königswasser gelöst. Nach dem Verdampfen der Chloride im Chlorcalciumbade nimmt man den Rückstand mit nicht mehr salzsäurehaltigem Wasser auf, als eben zur Lösung erforderlich ist, und bringt das Volumen mit einer Lösung von Ammoniumacetat und Ameisensäure auf 400 ccm. Danach erwärmt man den Ballon im Wasserbade, bis die Reduction beginnt, und behält diese Temperatur bei, so lange eine lebhafte Kohlensäureentwickelung stattfindet. Nun wird zum Kochen erhitzt und dasselbe wenigstens 24 Stunden lang fortgesetzt unter zeitweiligem Ersatz des verdunstenden Wassers und der Ameisensäure. Nachdem alle reducirbaren Metalle abgeschieden sind, lässt man absitzen und filtrirt die klare Flüssigkeit. Der schwarze Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, welches man, um ein klares Filtrat zu ermöglichen, mit Salzsäure angesäuert hat; das Waschwasser wird mit dem Filtrate vereinigt. Die klare Flüssigkeit enthält fast alles Eisen, sowie das Kupfer und einen Theil des Rutheniums. Der Rest von Kupfer, Eisen und Ruthenium befindet sich bei den gefällten Metallen.

Den Metallschlamm erhitzt man vorsichtig mit reiner Schwefelsäure, bis alles Wasser ausgetrieben ist und die Säure sich zu verflüchtigen beginnt. Man lässt den Ballon erkalten, nimmt den schwarzen

Rückstand mit Wasser auf, lässt absitzen, filtrirt und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Die sauren Filtrate werden mit Ammoniak neutralisirt, mit Ammoniumacetat und Ameisensäure versetzt und gekocht, bis alle reducirbaren Metalle gefällt sind. Man filtrirt, wäscht und fügt die Flüssigkeiten zu den von der ersten Ameisensäurereduction erhaltenen.

Die vereinigten Flüssigkeiten werden in eine Retorte gefüllt, in deren Tubulus eine bis auf den Boden reichende Röhre eingeschliffen ist. Nachdem man durch mässiges Sieden Wasser, Essigsäure und Ameisensäure verjagt hat, versetzt man den Rückstand, welcher aus einer concentrirten Lösung von salzsaurem, schwefelsaurem und essigsaurem Ammonium, sowie aus den Chloriden von Kupfer, Eisen und Ruthenium besteht, nach und nach mit reiner Salpetersäure und erhitzt vorsichtig bis zur Zerstörung der Ammoniumsalze.

Hierauf legt man einen Ballon mit ganz verdünnter Kalilauge vor, in welche man den Retortenhals eintauchen lässt, giebt in die Retorte ein genügendes Volum Wasser, dann nach und nach reine Natronlauge und, wenn der hierdurch gebildete Niederschlag sich nicht mehr löst, eine concentrirte Lösung von Natriumhypochlorit, um alles Ruthenium in Natriumruthenat zu verwandeln. War die Zersetzung der Ammoniumsalze durch Salpetersäure keine vollständige, so findet auf Zusatz des Hypochlorits eine Stickstoffentwickelung statt.

Nun leitet man einen langsamen Chlorstrom in die Retorte, zuerst in der Kälte, dann unter Erwärmen und destillirt das Ruthenium nach der S. 318 angegebenen Methode ab. Bei der Umwandlung des Natriumruthenats in Heptaruthenat und bei dem unter der Einwirkung des Chlors erfolgenden Uebergange des letzteren in Ueberruthensäure beobachtet man die Bildung kleiner Blasen von Sauerstoff. Diese Bläschen bilden sich ausschliesslich in Berührung mit dem Eisenhydroxyd, welches wie Kaliumiridat und Iridiumhydroxyd wirkt.

Nachdem das Ruthenium ausgetrieben ist, giesst man allmählich Salzsäure zu der Flüssigkeit, um das suspendirte Eisen- und Kupferoxyd zu lösen, und fällt das Eisen durch überschüssiges Ammoniak aus; man kocht auf und filtrirt das Eisenhydroxyd und die aus dem angegriffenen Glase herrührende Kieselsäure ab.

Filtrat und Waschwasser vom Eisen, welche vom Kupfer blau gefärbt sind, werden zum Verjagen des Ammoniaküberschusses gekocht und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Das Kupfersulfid wird in Oxyd verwandelt (S. 314). Das gewogene Kupferoxyd muss sich in verdünnter Salzsäure ohne Rückstand lösen; die Lösung ist auf einen Gehalt an Kalk (aus dem Aetznatron oder aus dem Glase stammend) zu untersuchen.

Das Eisenhydroxyd wird auf dem Filter in ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung nebst dem Waschwasser langsam in überschüssige reine Kalilauge gegossen. Nachdem man letztere

sammt dem Niederschlage in einer polirten Platinschale erhitzt hat, lässt man erkalten und filtrirt den Eisenniederschlag ab. Man wäscht ihn aus, löst ihn in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Das geglühte und gewogene Eisenoxyd muss sich vollständig in verdünnter, mit Jodammonium versetzter Salzsäure lösen. Die Lösung ist auf einen Kalkgehalt zu prüfen.

Nachstehende Zahlen geben einen Beweis für die Schärfe der Methoden, nach welchen Deville und Stas das Metall eines Meterstabes analysirt haben. Die Zahlen unter A. wurden durch die S. 312 beschriebene, auf der Aufschliessung durch Blei beruhende Methode erhalten, während die Zahlen unter B. nach directer Lösung in Königswasser, S. 322, erhalten wurden. Die angewandte Menge der Legirung betrug 5 g:

	A.	B.
Platin . . .	4,38342	4,38445 (aus der Differenz)
Iridium . . .	0,4692	0,46900
Ruthenium . .	0,0721	0,0718
Rhodium . .	0,02608	0,02500
Palladium . .	0,00300	0,00300
Eisen . . .	0,0385	0,03875
Kupfer . . .	0,0080	0,00800
	5,00030	5,00000

Analyse des Platins

nach Mylius und Förster.

Mylius und Förster[1]) haben zur Auffindung von geringen Verunreinigungen des Platins von der Eigenschaft des letzteren, sich in einem Strome von Chlor und Kohlenoxyd als Kohlenoxydplatinchlorid zu verflüchtigen, Gebrauch gemacht.

Man schiebt das in einem Porcellanschiffchen befindliche Platin (5 bis 10 g) in ein dünnwandiges, an einem Ende lang ausgezogenes Glasrohr, welches in einem kupfernen Behälter durch die Dämpfe von siedendem Chinolin auf 238° erhitzt werden kann. Das ausgezogene Ende des Rohres steht mit einem Chlorentwickler, sowie mit einem mit Kohlenoxyd gefüllten Gasometer in Verbindung. Letzteres Gas wird durch Zersetzung von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt; die hierbei gleichzeitig entwickelte Kohlensäure schadet der Verwendung des Gases nicht.

Das weite Ende der Glasröhre ist mit durchbohrtem Kork und Gasableitungsrohr versehen, um die schädlichen Dämpfe in Natronlauge zu führen. Damit durch die bei der Destillation entwickelten Dämpfe kein Verlust an nicht flüchtiger Substanz entsteht, befindet

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 665 (1892).

sich in der Nähe des Schiffchens ein Asbestpfropfen zum Zurückhalten der mitgerissenen Theile.

Man leitet nun über das erwärmte Platin zunächst nur Chlor und später Chlor und Kohlenoxyd gleichzeitig, wobei aber das erstere Gas immer vorwalten muss. Da die Geschwindigkeit des Gasstromes eine mässige sein muss, so dauert die Verflüchtigung von 10 g Platin 6 bis 8 Stunden. Das Destillationsproduct sammelt sich im kälteren Theile des Rohres theils in Gestalt gelber Krystallnadeln, theils als orangerothe Flüssigkeit an; aus diesem Sublimate kann das Metall durch Zersetzen der salzsauren Lösung mit Wasser wieder gewonnen werden.

Die Verunreinigungen bleiben im Porcellanschiffchen zurück. Von diesen sind es aber nur Rhodium, Silber, Kupfer, Blei (und Zink), welche nicht verflüchtigt werden, während Iridium, Palladium, Ruthenium, Osmium, Gold und Eisen ganz oder zum Theil mit dem Platin übergehen. Da nun nach dem Deville-Stas'schen Verfahren gerade der Nachweis kleiner Mengen von Rhodium umständlich ist, so ist das vorliegende Verfahren geeignet, die Analyse des Platins zu erleichtern. Die Genannten schlagen dazu folgendes getrennte Verfahren vor. Man untersucht einen Theil der Probe nach Deville-Stas auf Palladium, Iridium und Ruthenium; einen zweiten Theil löst man in Königswasser und bestimmt das Eisen nach der speciellen Methode von Deville-Stas, S. 324; diese Methode hat den Vorzug, dass kein Zusatz von Blei gemacht wird, und somit keine aus diesem stammenden Schwermetalle in die Analyse eingeführt werden; eine dritte Probe wird im Strome von Kohlenoxyd und Chlor verflüchtigt und der Rückstand auf Rhodium, Silber, Kupfer und Blei untersucht.

Man zieht den Rückstand, sowie den Asbestpfropfen mit verdünnter Salpetersäure aus und erhält dadurch Blei, Platin und Kupfer in Lösung, welche auf bekannte Weise durch Schwefelsäure, Salmiak und Schwefelwasserstoff von einander getrennt und nachgewiesen werden. Aus dem in Salpetersäure Unlöslichen zieht Ammoniak etwa vorhandenes Chlorsilber aus. Der nunmehr gebliebene Rückstand wird durch nochmalige Behandlung mit Chlor und Kohlenoxyd von dem grössten Theil des noch vorhandenen Platins befreit und mit Chlor und Kochsalz aufgeschlossen. Nachdem die Lösung durch Salmiak vom Platin befreit ist, zeigt sie die charakteristische Rosafärbung des Rhodiumchlorids.

Zur Untersuchung von Platinlegirungen ist das Verfahren direct nicht anwendbar, weil die Anwesenheit grösserer Mengen fremder Metalle, z. B. 1 Proc. Iridium, die Destillation des Platins sehr verlangsamt und der Rückstand alsdann beträchtliche Mengen Platin enthält. Jedoch kann die Methode im Deville-Stas'schen Analysengange verwendet werden, um das Platin von Rhodium und den letzten Spuren von Blei zu trennen. Die Lösung dieser Metalle, S. 313, wird, wenn die Menge des Rhodiums erheblich grösser als 0,1 Proc. ist,

mit Salmiak gefällt; das aus dem abgeschiedenen Platinsalmiak gewonnene Metall wird nun mit Chlor und Kohlenoxyd behandelt.

Ist jedoch die Menge des Rhodiums, wie gewöhnlich, nur gering, so reducirt man die Lösung mit Ameisensäure und verfährt dabei in folgender Weise:

Die durch Eindampfen möglichst vom Säureüberschuss befreite Platinlösung wird in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben, der mit einem eingeschliffenen Rückflusskühler versehen werden kann, eingefüllt, mit Ammoniak neutralisirt, mit der vier- bis fünffachen Menge der berechneten Ameisensäure und etwas Ammoniumacetat versetzt, auf etwa 500 ccm verdünnt und auf 70° bis 80° erwärmt, bis die heftigste Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat. Danach kocht man bei aufgesetztem Kühler noch 24 bis 30 Stunden. Das mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschene Metall wird sammt dem Filter im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet, vorsichtig im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen. Nach dem Behandeln mit Chlor und Kohlenoxyd wird der Rückstand durch Erwärmen mit Salpetersäure von Blei befreit, welches als Sulfat bestimmt wird, während Rhodium und Platin durch Kaliumhydrosulfat getrennt werden.

Das Filtrat von den reducirten Metallen wird nach den von Deville-Stas gegebenen Vorschriften weiter untersucht.

Nach Mylius und Förster lassen sich bei Anwendung von 10 g Platin noch folgende Mengen von Verunreinigungen leicht auffinden:

Iridium	0,003 Proc.
Ruthenium	0,005 „
Rhodium	0,004 „
Palladium	0,01 „
Eisen	0,001 „
Kupfer	0,002 „
Silber	0,002 „
Blei	0,002 „

Zink.

Qualitativer Nachweis.

Kalilauge und Natronlauge fällen aus Zinklösungen weisses, gallertartiges Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, im Ueberschuss löslich $[Zn(ONa)_2]$; der Niederschlag löst sich auch in Chlorammonium. Die alkalische Lösung giebt mit Schwefelwasserstoff sofort einen Niederschlag von Schwefelzink.

Ammoniak und Ammoniumcarbonat geben weisse Niederschläge, die im Ueberschuss der Reagentien löslich sind.

Sämmtliche alkalischen Lösungen werden in verdünntem Zustande durch Kochen unter Ausscheidung weisser Niederschläge zersetzt. Natriumcarbonat fällt weisses basisches Zinkcarbonat, im Ueberschuss unlöslich. Die Gegenwart von Ammoniumsalzen macht die Fällung unvollständig oder verhindert sie ganz.

Schwefelammonium fällt aus der ammoniakalischen Lösung alles Zink als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink, unlöslich in Alkalien und Alkalisulfiden, löslich in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, unlöslich in Essigsäure.

Schwefelwasserstoff giebt in der salzsauren Lösung keine Fällung. Verwandelt man die Lösung aber in eine essigsaure, indem man sie mit überschüssigem Natriumacetat versetzt, so wird alles Zink als weisses Schwefelzink niedergeschlagen.

Von den vorhergehenden Metallen trennt man das Zink durch Ausfällen der ersteren in mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und Fällen des ammoniakalisch gemachten Filtrates mit Schwefelammonium.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks.

Bestimmung als Oxyd.

Der Bestimmung des Zinks als Oxyd geht in der Regel die Fällung als Carbonat, Oxalat oder Sulfid voraus. Von den übrigen Salzen können das Nitrat und Acetat, wenn sie ausser Zink keine fixen Bestandtheile enthalten, durch directes Glühen in Oxyd verwandelt werden.

Reines Chlorzink wird durch Glühen mit Quecksilberoxyd in Oxyd umgewandelt. Man versetzt die Zinklösung mit einem Ueberschuss von gefälltem, völlig ausgewaschenem und unter Wasser aufbewahrtem gelbem Quecksilberoxyd, dampft ein und glüht, bis das gebildete Quecksilberchlorid und der Ueberschuss von Quecksilberoxyd verjagt sind.

Die Fällung als Carbonat wird am besten in einer Platinschale oder in einer guten Porcellanschale vorgenommen, indem man die kochende Zinksalzlösung mit einem geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt, noch einige Minuten kocht und absitzen lässt. Der Niederschlag wird zuerst einige Male mit Wasser ausgekocht und dann auf dem Filter mit heissem Wasser vollkommen gewaschen. Ammoniumsalze dürfen nur in geringer Menge zugegen sein, besonders wenn die Fällung nicht im Platingefäss vollzogen wird, weil durch das nothwendige längere Kochen (zum Verjagen des Ammoniaks) Kieselsäure in den Niederschlag eingehen kann. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen möglichst vom Filter entfernt und letzteres nach dem Befeuchten mit concentrirter Ammoniumnitratlösung eingeäschert. Man glüht über dem einfachen Brenner bis zur Gewichtsconstanz, befeuchtet das gewogene Zinkoxyd mit Wasser und prüft die Reaction. Ist dieselbe alkalisch, so muss das Oxyd ausgewaschen und wieder geglüht werden. Das endgültig gewogene Zinkoxyd wird in verdünnter Salzsäure gelöst, um eventuell beigemengte Kieselsäure in Abzug bringen zu können. Man arbeitet schneller, indem man den feuchten Niederschlag in das Filter einwickelt, ihn im bedeckten Platintiegel über einer kleinen Flamme langsam trocknet, und darauf so lange gelinde erhitzt, als noch Dämpfe austreten. Alsdann verbrennt man die Filterkohle bei möglichst schwacher Erhitzung des offenen, schräg gestellten Tiegels und glüht schliesslich.

Die Ausfällung des Zinks als Oxalat[1]) kann auch in Glasgefässen geschehen, da hier keine alkalischen Reagentien zur Verwendung kommen. Die Lösung des Salzes muss möglichst säurefrei sein, und ist eventuell durch Eindampfen von freier Säure zu befreien, weil sich bei Gegenwart freier Säure Hydrooxalate bilden, die durch die Essigsäure nicht quantitativ zersetzt werden.

Die concentrirte Lösung, deren Volumen etwa 25 ccm beträgt, wird mit so viel neutralem Kaliumoxalat (1 Thl. Salz in 3 Thln. Wasser) versetzt, dass der Niederschlag von Zinkoxalat sich unter Bildung von Zink-Kaliumoxalat wieder löst. Die kochende Lösung wird nach und nach mit einem ihrem Volumen wenigstens gleichen Volumen Essigsäure von 80 bis 90 Proc. versetzt und hierauf unter Umrühren noch einige Zeit gekocht. Nach dem Absitzen des Niederschlages prüft man, ob durch ferneren Zusatz von Essigsäure noch eine Fällung

---

[1]) Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 189 (1879).

entsteht. Man lässt das bedeckte Gefäss etwa sechs Stunden lang bei ca. 50° stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrates keinen Rückstand beim Verdampfen auf Platinblech mehr hinterlässt. Das Zinkoxalat wird wie das Carbonat in Oxyd übergeführt. Nur muss das Glühen anfangs ganz schwach geschehen, damit nicht durch das auftretende Kohlenoxyd Theilchen der Substanz mit fortgeführt werden. Der gewogene Niederschlag ist auf einen Gehalt an Kaliumcarbonat zu prüfen (siehe oben).

Bestimmung als Schwefelzink.

Diese Bestimmung des Zinks ist umständlicher als die vorhergehenden, ist aber allgemeiner anwendbar. Man benutzt sie, ausser zur Trennung des Zinks von anderen Basen, zur Abscheidung des Metalls aus Lösungen, welche viel Ammoniumsalze enthalten. Man versetzt die verdünnte Lösung mit Ammoniumnitrat, wodurch die Ausfällung begünstigt wird, darauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, erhitzt zum Kochen und versetzt mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss. Der so erhaltene Niederschlag, welcher wegen seiner schleimigen Beschaffenheit äusserst schwierig zu filtriren und auszuwaschen ist, erlangt durch zwei bis drei Minuten langes Kochen eine mehr körnige Form. Wenn man mit dem Zufügen des Fällungsmittels sehr vorsichtig verfahren ist, so überzeugt man sich nach dem Absetzen des Niederschlages durch Zusatz eines Tropfens Reagens, ob alles Zink ausgefällt ist. Auf alle Fälle darf nicht eher filtrirt werden, bis sich das Schwefelzink nach längerem Stehen an einem warmen Orte abgesetzt hat. Zum Auswaschen, das am besten zuerst durch Decantation geschieht, benutzt man Wasser, dem etwas Schwefelammonium und Ammoniumnitrat zugefügt wird; den Trichter hält man möglichst bedeckt, um Oxydation und dadurch bedingtes trübes Durchlaufen zu verhüten.

Anstatt durch Schwefelammonium aus alkalischer, fällt man das Zink besser durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung, weil das auf diese Weise gebildete Sulfid leichter zu filtriren ist. Enthält die Lösung freie Mineralsäure, so neutralisirt man dieselbe mit Ammoniak, fügt Natriumacetat im Ueberschuss, sowie einige Tropfen Essigsäure hinzu und leitet in die siedend heisse Lösung Schwefelwasserstoff, bis dieselbe vollständig erkaltet ist. Dem Waschwasser setzt man etwas Ammoniumnitrat zu. Das Schwefelzink wird möglichst vom Filter entfernt, in einen Rose'schen Tiegel gebracht, nach Hinzufügen der Filterasche mit Schwefel überschichtet und im Wasserstoffstrome geglüht. Geringe Mengen Schwefelzink können auch durch starkes Glühen bei Luftzutritt in Oxyd verwandelt und als solches bestimmt werden.

Zinkbestimmung durch Elektrolyse.

Von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks sollen hier nur die brauchbarsten erwähnt werden. Die Zinkbestimmungen leiden an einer kleinen Unbequemlichkeit, welche darin besteht, dass man genöthigt ist, die Platinkathode mit einer Schicht von Kupfer oder Silber zu überziehen, auf welche das Zink sich niederschlägt. Unterlässt man diese Vorsicht, so bleibt beim nachherigen Lösen des Zinks ein dunkler Ueberzug von Platinschwarz auf der Schale zurück, welcher sich nur mechanisch oder dadurch entfernen lässt, dass man die Schale glüht und den Rückstand mehrmals mit Säure behandelt, Operationen, welche jedenfalls auf die Dauer die Schale beschädigen.

Zur Herstellung des Kupferüberzuges erwärmt man in einem Becherglase eine in der Kälte gesättigte Kupfersulfatlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniumoxalat, säuert stark mit Oxalsäure an, bringt die auf 70° bis 80° erhitzte Lösung in die Platinschale und unterwirft sie während einiger Minuten der Wirkung eines Stromes von etwa 1 Amp. Man giesst die Lösung aus, spült die Schale in bekannter Weise, trocknet und tarirt dieselbe.

Zink lässt sich nun mit gleichem Erfolge aus der Lösung des Zink-Kaliumoxalats oder des Zink-Ammoniumoxalats abscheiden (Methode des Verfassers; siehe dessen S. 3 citirtes Specialwerk). Man fügt zu der sehr concentrirten Lösung des Zinksalzes (am besten Sulfat oder Chlorid) etwa 4 g Kaliumoxalat (oder Ammoniumoxalat) und erwärmt, wenn nöthig, unter Hinzufügen von wenig Wasser, bis alles gelöst ist. In verdünnten Lösungen lässt sich das zunächst entstehende Zinkoxalat nicht in das lösliche Doppelsalz überführen.

Man bringt die auf 50° bis 60° erhitzte Lösung in die verkupferte Schale und wendet einen Strom von 0,5 bis 1 Amp. bei 3,5 bis 4,8 Volt Elektrodenspannung an. Nachdem der Strom drei bis fünf Minuten lang eingewirkt hat, lässt man aus einer über der Schale angebrachten Bürette mit feiner Ausflussöffnung eine kalt gesättigte Oxalsäurelösung, oder besser eine 6 proc. Lösung von Weinsäure, mit der Geschwindigkeit von etwa 10 Tropfen pro Minute, auf das die Schale bedeckende, durchlochte Uhrglas tropfen. Nach etwa zwei Stunden ist das Zink als blauweisse Metallschicht abgeschieden, welche fest an der Schale haftet, wofern man die Lösung in der beschriebenen Weise während der ganzen Dauer der Operation sauer erhalten hat. Das Ende der Reduction wird mit Ferrocyankalium ermittelt; bei Anwendung von Weinsäure ist diese Reaction indess ungewiss. Das Auswaschen mit Wasser muss ohne Unterbrechung des Stromes geschehen. Nach Entfernung des Wassers durch Alkohol wird die Schale im Luftbade getrocknet und gewogen. Das Lösen der Zinkschicht in Salzsäure erfolgt am leich-

testen, wenn man die Säure in der Weise in der Schale umherlaufen lässt, dass sie den nicht überzogenen Rand derselben benetzt.

Miller und Kiliani[1]) fügen dem Doppeloxalat noch Kaliumsulfat hinzu und verfahren folgendermaassen: Zu einer Lösung von 4 g Kaliumoxalat und 3 g Kaliumsulfat fügt man die genau neutralisirte Lösung von Zinksulfat oder -nitrat (nicht Chlorid), wobei die Maximalmenge des Metalls 0,3 g betragen darf. Die Zersetzung wird mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Erhält man die Lösung während der ganzen Dauer der Elektrolyse durch Rühren in Bewegung, so kann die Stromdichte auf 0,5 Amp. gesteigert werden. Ammoniumsalze und Chlormetalle dürfen nicht zugegen sein.

Luckow[2]), Beilstein und Jawein[3]) und Millot[4]) fällen das Zink aus seiner Lösung in Cyankalium. Man fügt zu der neutralen oder mit Natronlauge schwach alkalisch gemachten Lösung des Zinksalzes so viel reine Cyankaliumlösung in kleinen Mengen, dass der Cyanzinkniederschlag sich wieder löst, und verdünnt auf 150 ccm. Die Stromdichte kann 0,5 bis 1 Amp. betragen, die Abscheidung kann bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50^0 bis 60^0 vor sich gehen, unter welchen Bedingungen die Spannung 5 bis 5,8 Volt, und die Dauer der Operation 2 bis $2^1/_2$ Stunden beträgt. Will man die Analyse über Nacht vornehmen, so lässt sich durch schwache Ströme bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls ein guter Niederschlag erzielen. Zur Erkennung des Endes der Reduction zersetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure und prüft mit Ferrocyankalium.

Um die elektrolytische Zinkbestimmung für die Zwecke der Hüttenpraxis zu einer bequemen Methode zu gestalten, bei welcher grössere Einwagen gemacht werden können, die Verkupferung der Kathode umgangen und festhaftende Niederschläge erzielt werden sollen, ist Paweck[5]) von einer von Vortmann ausgebildeten Methode ausgegangen, welche darauf beruht, das Zinksalz auf Zusatz einer gewogenen Menge von Quecksilberchlorid zu elektrolysiren, das gebildete Quecksilberamalgam zu wägen und die Zinkmenge somit durch eine Differenzbestimmung zu ermitteln.

Paweck hat nun diese Differenzmethode zu einer directen gemacht, indem er, anstatt eine bestimmte Menge Quecksilbersalz jedesmal einzuwägen, eine Kathode construirte, auf welcher das Quecksilber ein- für allemal galvanisch niedergeschlagen wird, welche somit eine Art Quecksilberkathode bildet.

Zu dem Ende schneidet man aus gewöhnlichem Messingdrahtnetz zwei kreisförmige Scheiben von 6 cm Durchmesser, und steckt dieselben, nachdem man sie durch Scheuern und Beizen mit Säuren blank gemacht, auf einen 10 cm langen und 1 mm dicken, am unteren Ende

[1]) Lehrb. der anal. Chem., 3. Aufl., 1897, S. 104. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 1 (1880). — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 446 (1879). — [4]) Bull. de la Soc. chim. 37, 339 (1882). — [5]) Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 46 (1898).

spitz zugefeilten Messingdraht, in der Art, dass der Draht aus der unteren Scheibe etwa 2 mm herausragt und die beiden Scheiben in einem Abstande von ca. 12 mm sich in paralleler Lage befinden. Nach dem Waschen und Trocknen mit Wasser, Alkohol und Aether bringt man die so hergerichtete Elektrode in eine Lösung von ca. 0,6 g Quecksilberchlorid und 5 ccm concentrirter Salpetersäure in 200 ccm Wasser und elektrolysirt mit einem Strome von 0,1 bis 0,2 Amp. während $^3/_4$ bis 1 Stunde. Die auf solche Weise elektrolytisch amalgamirte Elektrode wird nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether behandelt, bei möglichst niedriger Temperatur, etwa in einiger Entfernung über einer erhitzten Asbestplatte, getrocknet und im Exsiccator auf einem Uhrglase aufbewahrt, auf welchem sie vor der Analyse gewogen wird.

Das Bad, welches bis zu 0,5 g Zink als Sulfat enthalten kann, wird bereitet durch Versetzen der Salzlösung mit etwa 10 g Seignettesalz, 7 bis 8 g reinem Kalium- oder Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, und Auffüllen auf 200 ccm. Die Stromintensität kann 0,1 bis 0,5 Amp. betragen bei einer Elektrodenspannung von 2,6 bis 3,6 Volt. Nach drei bis vier Stunden zeigt die Endreaction mit Schwefelwasserstoff ausgeführt die vollständige Ausfällung des Zinks an. Danach wird die Elektrode schnell herausgehoben und in destillirtem Wasser abgewaschen. Nach dem Trocknen, welches wie bei der Tarirung geschieht, lässt man dieselbe eine Viertelstunde im Exsiccator stehen und bestimmt das Gewicht.

Das Zink löst man in fast concentrirter Salzsäure, wäscht und trocknet die Elektrode wie angegeben und bewahrt sie im Exsiccator für die nächste Operation auf.

In anbetracht der leichten Flüchtigkeit des Quecksilbers; schon bei gewöhnlicher Temperatur, und der sich daraus ergebenden Fehler ist jedenfalls Vorsicht bei Anwendung dieser Methode geboten.

Maassanalytische Bestimmung des Zinks.

Von den verschiedenen Methoden zur Titrirung des Zinks haben sich in der hüttenmännischen Praxis nur zwei eingebürgert. Es sind diese 1. die Schaffner'sche Methode, bei welcher das Zink durch eine Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalte ausgefällt und das Vorwalten des Fällungsmittels daran erkannt wird, dass eine Probe der Flüssigkeit mit einem als Indicator dienenden Metall oder einer Metallverbindung eine charakteristische Färbung erzeugt; 2. die Ferrocyankaliummethode, die sich auf die Unlöslichkeit des Ferrocyanzinks in Säuren oder in Ammoniak gründet und als Indicator für das überschüssig zugesetzte Ferrocyankalium verschiedene Metallsalze benutzt. Beide Verfahren sind Tüpfelmethoden und leiden an dem dieser Art Analysen gemeinsamen Fehler, welcher darin besteht, dass man bei

der Operation kein Anzeichen dafür besitzt, wie weit man sich dem Endpunkte der Fällung genähert, sondern letzteren erst erkennt, nachdem man ihn mehr oder weniger überschritten hat. Dieser Uebelstand, durch welchen die Operation sehr verzögert wird, lässt sich dadurch umgehen, dass man von vornherein einen entschiedenen Ueberschuss des Fällungsmittels zusetzt und dann mit einer Zinklösung von bekanntem Gehalte zurücktitrirt, wobei man an der abnehmenden Stärke der Farbe die Annäherung an den Endpunkt erkennt. Die Maassflüssigkeiten werden bei beiden Methoden auf eine reine Zinklösung von empirischer Stärke eingestellt. Man geht dabei entweder von chemisch reinem Zink aus, oder, da dessen Lösung in Säuren sehr langsam von statten geht, von chemisch reinem, frisch geglühtem Zinkoxyd.

1. Mit Schwefelnatrium. Herstellung der Lösungen. Man löst 10 g reines Zink oder 12,46 g reines Zinkoxyd in Salzsäure oder Schwefelsäure auf, setzt 5 bis 6 g Salmiak und dann allmählich so viel Ammoniak hinzu, bis der entstandene Zinkniederschlag wieder gelöst ist, und verdünnt zu 1 Liter.

Zur Herstellung der Schwefelnatriumlösung kann man entweder das krystallisirte Natriummonosulfid, ($Na_2S + 9\,H_2O$), in Wasser lösen oder man sättigt kohlensäurefreie Natronlauge von 1,094 spec. Gewicht mit Schwefelwasserstoff, fügt dann noch ein gleiches Volumen Natronlauge von derselben Concentration hinzu und verdünnt zum vierfachen Volumen. Diese Lösung wird in kleinen, vollständig damit angefüllten, luftdicht mit Gummistopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt, so dass man jedesmal zur Herstellung einer Lösung eine ganze Flasche verbraucht. Ein durch Oxydation an der Luft entstandener Gehalt an Natriumthiosulfat macht die Lösung indessen nicht unbrauchbar.

Man giebt nun der Schwefelnatriumlösung am passendsten eine solche Stärke, dass 1 ccm derselben genau oder annähernd einem Cubikcentimeter der Zinklösung entspricht, wie weiter unten gezeigt wird.

Als Indicator benutzt man nach den, im hiesigen Laboratorium von Schott ausgeführten Versuchen, am besten das unter dem Namen „Polkapapier“ zur Herstellung von Visitenkarten dienende Glanzpapier, welches mit einer Schicht von Bleicarbonat überzogen ist. Man hebt aus der mit Schwefelnatrium versetzten Zinklösung mittelst einer, auch als Rührstab dienenden Glasröhre eine kleine Menge heraus und lässt sie, indem man das Ende des Rohres auf ein Stück schräg gehaltenen Glanzpapieres stellt, langsam in das Gefäss zurücklaufen. Hierbei bildet sich, sobald der geringste Ueberschuss von Natriumsulfid vorhanden ist, ein brauner Ring von Schwefelblei. Ein grosser Ueberschuss von Ammoniak würde zur Folge haben, dass das in der Flüssigkeit suspendirte Schwefelzink, auch ohne überschüssiges Schwefelnatrium, sich mit dem Blei zu schwarzem Schwefelblei umsetzt. Die angegebene Art, die Flüssigkeit mit dem Papier in Berührung zu bringen, verhindert eine zu innige Berührung des Niederschlages mit dem Bleicarbonat.

Die Gehaltsbestimmung der Schwefelnatriumlösung behufs passender Verdünnung geschieht in der Weise, dass man eine beliebige Menge derselben aus einer Bürette in ein Glas laufen lässt und aus einer anderen Bürette die Zinklösung zugiebt, bis die Schwefelnatriumreaction auf dem Bleipapier verschwindet. Hätte man diesen Punkt überschritten, so brauchte man nur von neuem eine geringe Menge Schwefelnatrium zulaufen zu lassen und dann vorsichtig mit Zinklösung fertig zu titriren. Waren z. B. im ganzen 10,6 ccm Schwefelnatrium und 121,2 ccm Zinklösung verbraucht worden, so müssen je 10,6 ccm der ersteren auf 121,2 ccm verdünnt werden, um gleichwerthige Lösungen zu erhalten. Nach geschehener Verdünnung wiederholt man die Titrirung und berechnet, wenn nicht genaue Aequivalenz erreicht ist, wie viel Gramm Zink 1 ccm Schwefelnatriumlösung entsprechen.

Um nun eine Zinkbestimmung auszuführen, lässt man aus einer Bürette die Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalte zu der ammoniakalisch gemachten Zinklösung bis zum deutlichen Vorwalten zufliessen, und titrirt mit der als Urflüssigkeit dienenden Zinklösung aus einer anderen Bürette bis zur eben verschwindenden Schwefelbleireaction. Man berechnet die Menge Zink, welche dem verbrauchten Volumen Schwefelnatrium entspricht, und zieht von derselben die aus der Bürette zugesetzte Menge Zink ab. Die Differenz ergiebt den Zinkgehalt der Probe.

Zur Erreichung übereinstimmender Resultate ist es erforderlich, bei der eigentlichen Analyse dieselbe Verdünnung der Lösung wie bei der Titerstellung und auch annähernd denselben Ammoniakgehalt beizubehalten. Wie dies in der Praxis bewirkt wird, wird unten bei den speciellen Methoden angegeben.

Ballard[1]) schlägt vor, einen Tropfen der Flüssigkeit auf blankes Silberblech zu bringen, auf welchem 1 Thl. Schwefelnatrium in 20000 Thln. Wasser nach 10 bis 20 Secunden eine deutliche Schwärzung hervorbringt, während Schwefelzink sich indifferent verhält. Letzteres ist aber nur dann der Fall, wenn nicht zu viel freies Ammoniak vorhanden ist. Die Titration wird am besten in der Wärme ausgeführt. Die Genauigkeit lässt sich erhöhen, wenn man durch einen Vorversuch feststellt, wie viel Schwefelnatrium nöthig ist, um in einem, dem Volumen der Zinklösung gleichen Volumen Wasser die Reaction hervorzurufen, und diese Menge Schwefelnatrium in Abzug bringt.

Anstatt die Endreaction mit Bleipapier zu erkennen, wird vielfach (in Belgien und Spanien) das von Schaffner ursprünglich empfohlene Eisenhydroxyd benutzt. Suspendirt man in einer ammoniakalischen Zinklösung Eisenhydroxyd und leitet Schwefelwasserstoff ein oder versetzt mit Schwefelnatrium, so geht die gelbe Farbe des Eisenniederschlages in die schwarze des Schwefeleisens erst dann über, wenn alles

---

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industry 16, 399 (1897).

Zink als Sulfid gefällt ist. Die diesem Reagens vorgeworfene Trägheit in der Wirkung, derzufolge die Dunkelfärbung desselben erst eintritt, wenn schon ein beträchtlicher Ueberschuss an Schwefelnatrium vorhanden ist, lässt sich nach Minor [1]) heben, wenn man als Eisenoxydsalz nicht das käufliche Ferrichlorid oder Ferrinitrat, sondern die durch Oxydation von Eisendoppelsalz erhaltene Lösung benutzt. Von dieser Lösung lässt man einige Tropfen in die ammoniakalische Zinklösung fallen, wodurch gelbe Flocken von Eisenhydroxyd entstehen, welche man nicht zertheilt, sondern bei vorsichtigem Umschwenken des Glases möglichst zusammenhängend bestehen lässt.

Jensch [2]) führt die Probe in der Weise aus, dass er einen Tropfen der Eisenchloridlösung (1 : 20) auf die nach dem längeren Schütteln wieder beruhigte Lösung träufelt. Das als zartes Häutchen auf der Lösung schwimmende Eisenhydroxyd zeigt sich sofort an den Rändern geschwärzt, wenn Natriumsulfid im Ueberschuss vorhanden ist.

Die Zinktitrirung mittelst Schwefelnatrium besitzt den Nachtheil, dass die Schwefelnatriumlösung ziemlich veränderlich ist und daher, wenn man sie auf eine Zinklösung von bestimmtem Gehalte gestellt hat, häufiger Einstellung bedarf. In der Praxis wird der Gehalt der Lösung, wie weiter unten gezeigt wird, jedesmal mit direct eingewogenem Zink festgestellt. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, sowie Eisen und Mangan dürfen bei der Titrirung nicht zugegen sein.

Bei Anwendung der Schwefelnatriummethode auf Blende lässt man auf 2,5 g des fein gepulverten, bei 100^0 getrockneten Erzes 10 bis 12 ccm rauchender Salpetersäure zuerst in der Kälte, dann in der Wärme einwirken, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, und verdampft mit Salzsäure zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit 5 ccm Salzsäure, dann mit 50 bis 60 ccm warmem Wasser und erwärmt, bis alles, ausser Schwefel und Gangart, gelöst ist. In die auf 70^0 erwärmte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein und setzt allmählich kaltes Wasser zu, damit die Sulfide von Blei und Cadmium, welche aus stark saurer Lösung nicht ausfallen, abgeschieden werden. Andererseits aber würde zu starkes Verdünnen und zu langes Einleiten von Schwefelwasserstoff Fällung von Schwefelzink zur Folge haben. Die Sulfide werden abfiltrirt [3]), mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, dem man 5 ccm Salzsäure zugesetzt hat, ausgewaschen, das Filtrat bis zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und mit Bromwasser oxydirt. Nach einigem Abkühlen bringt man die

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 1566 (1889). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1894, S. 541. — [3]) Wie wichtig das Abfiltriren der Kieselsäure ist, haben Prost und Hassreidter (Zeitschr. f. angew. Chem., 1892, S. 168) durch directe Versuche gezeigt. Kieselsäure ist, selbst nach mehrmaligem Abdampfen, in Ammoniak merklich löslich und entzieht, wenn sie in die ammoniakalische Zinklösung gelangt, einen Theil des Zinks (vielleicht durch Rückbildung von Zinksilicat) der Einwirkung des Schwefelnatriums.

Lösung in einen Halbliterkolben, versetzt mit 100 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,91 bis 0,92) und 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat, schwenkt um und lässt stehen.

Danach löst man zur Herstellung einer Vergleichslösung, „Titer“ genannt, in einem Halbliterkolben eine abgewogene Menge von chemisch reinem Zink auf, welche der in der gelösten Erzprobe annähernd gleich ist; man verwendet hierzu 20 ccm Salzsäure und 5 ccm Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit etwa 300 ccm Wasser und fügt 100 ccm Ammoniak und 10 ccm der Ammoniumcarbonatlösung hinzu.

Nachdem die Lösungen zum Abdunsten der Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks 12 bis 18 Stunden (gewöhnlich über Nacht) gestanden haben, filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter. Man verdünnt 100 ccm von jeder Lösung mit 150 ccm Wasser und titrirt sie mit einer Schwefelnatriumlösung, von welcher 1 ccm 0,01 bis 0,005 g Zink entspricht.

Je mehr Eisen in der Lösung zugegen ist, desto mehr Zink geht in den Eisenniederschlag über, welcher daher bei nur einigermaassen genauen Analysen immer zu lösen und wieder zu fällen ist. Denselben Einfluss übt die Thonerde, welche indessen selten in grösserer Menge in den Erzen vorkommt.

2. Die Ferrocyankalium-Methode, von Galetti [1]) zuerst angewandt, ist vielfach abgeändert und zuletzt von de Koninck und Prost [2]) einer eingehenden, sowohl theoretischen wie praktischen Prüfung unterzogen worden. Es sei im voraus schon bemerkt, dass nach der Ansicht der Genannten, die auf zahlreiche Analysen gestützt ist, die Methode in der von ihnen gegebenen Form dasselbe Vertrauen verdient wie das Schwefelnatriumverfahren. Während letzteres bisher in Deutschland, Frankreich, Belgien, Sardinien etc. fast ausschliesslich in Gebrauch war, findet das Ferrocyankaliumverfahren schon seit längerer Zeit ausgedehnte Anwendung in Amerika.

Zunächst haben de Koninck und Prost die für die Endreaction wichtige Frage nach der Zusammensetzung des Niederschlages entschieden, welcher entsteht, wenn man Ferrocyankaliumlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Zinklösung setzt. Während früher fast allgemein angenommen wurde, derselbe sei einfach Zinkferrocyanür, $Zn_4Fe_2Cy_{12}$, haben de Koninck und Prost durch Versuche festgestellt, dass unter den Bedingungen, unter welchen die Titration ausgeführt wird, nämlich beim Zugeben von Kaliumferrocyanür zu der Zinklösung, sich sofort das Doppelsalz Kaliumzinkferrocyanür, $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$, bildet, welches aber Zinkferrocyanür enthält, und dass dieses letztere mit Ferrocyankalium weiter reagirt und nach Verlauf einiger Zeit ebenfalls das Doppelsalz bildet:

$$3\,Zn_4Fe_2Cy_{12} + 2\,K_4FeCy_6 = 4\,K_2Zn_3Fe_2Cy_{12},$$

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 213 (1865). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1896, S. 460 u. 564.

so dass die Reaction erst dann beendet ist, wenn sämmtliches Zink in das Doppelferrocyanür übergeführt ist.

Diese Erkenntniss ist, wie schon angedeutet, für die Art und Weise, in welcher man die Endreaction anzustellen hat, um den Punkt der vollständigen Umsetzung mit Schärfe zu ermitteln, von der grössten Bedeutung. (Als Indicator benutzen die Genannten, nach dem Vorgange von Fahlberg, Uranlösung, welche mit einem Ueberschusse von Kaliumferrocyanür eine braune Färbung bei der Tüpfelprobe erzeugt.) Würde man nämlich die Tüpfelprobe anstellen, bevor alles Zink in das Doppelsalz umgewandelt ist, aber so, dass man die Probe sofort nach dem Zugeben von Blutlaugensalz anstellt, so könnte es vorkommen, dass ein Ueberschuss des letzteren constatirt wird, weil in anbetracht der etwas trägen Umsetzung des Zinkferrocyanürs die Verbindung desselben mit dem überschüssigen Blutlaugensalz noch nicht stattgefunden hat. Wartet man dagegen mit dem Herausnehmen der Probe einige Zeit, so ist diese Verbindung erfolgt und man erhält keine Reaction. Setzt man das Kaliumferrocyanür in hinreichender Menge, oder besser noch, im Ueberschuss zu, so besteht der Niederschlag ausschliesslich aus der Verbindung $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$.

Diese Verbindung ist gallertartig im Augenblicke ihrer Bildung und reagirt deutlich mit dem Uransalz, aber sie modificirt sich ziemlich schnell, verdichtet sich und reagirt bald nicht mehr mit dem letzteren. Hieraus schon ergiebt sich der Vortheil der Zurücktitrirung, abgesehen von der hierbei leichter zu erkennenden Endreaction (vergl. S. 335). Die Versuche haben ergeben, dass 15 Minuten genügen, um die erwähnte Umwandlung des Niederschlages zu erhalten; bei der alsdann vorzunehmenden Rücktitrirung des Ueberschusses von Kaliumferrocyanür mit gemessener Zinklösung braucht man erfahrungsgemäss nicht mit dem Anstellen der Tüpfelproben zu warten.

Was den störenden Einfluss von Säure und von fremden Salzen anlangt, so wurde gefunden, dass Chlorammonium sowohl wie Salzsäure, wenn letztere in grosser Menge vorhanden ist, einen Mehraufwand von Kaliumferrocyanür bedingen, so dass für exacte Versuche die Titerstellung des Ferrocyanürs und die Titration unter denselben Verhältnissen anzustellen sind. In den Grenzen, in welchen das Ammoniumsalz gewöhnlich in der Lösung vorhanden ist, übt dessen Gegenwart wenig Einfluss aus. Ammoniumnitrat in den gewöhnlich vorkommenden Mengen verhält sich indifferent.

Von Wichtigkeit ist noch der Einfluss von Oxydationsmitteln und die Unschädlichmachung desselben. Wenn zur Entfernung von Kupfer, Cadmium etc. Schwefelwasserstoff angewandt wurde, so muss zur Abscheidung des Eisens die Lösung mit Salpetersäure (oder Brom) wieder oxydirt werden. Ausserdem ist bei Gegenwart von Mangan ein Zusatz von Brom zu dessen Fällung erforderlich. Es hat sich nun gezeigt, dass die bei der Oxydation der Eisensalze durch Salpetersäure sich

bildende salpetrige Säure, welche vom zugesetzten Ammoniak gebunden und von der nachher zugefügten Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt wird, einen Theil des Kaliumferrocyanürs zu Ferricyanür oxydirt, welch letzteres Zink in salzsaurer Lösung nicht fällt, so dass ein bedeutender Mehrverbrauch von Ferrocyanür gefunden wird. In ähnlicher Weise wirkt Brom, vielleicht infolge von Bildung geringer Mengen von Ammoniumhypobromit oder Ammoniumbromat.

Diesem oxydirenden Einfluss lässt sich durch Zusatz einer kleinen Menge von Natriumsulfit entgegenwirken, welches seinerseits in mässigem Ueberschuss die Endreaction nicht beeinträchtigt.

Mangan muss vorher abgeschieden werden, da es ebenfalls, unter den Versuchsbedingungen, von Kaliumferrocyanür gefällt wird.

Die erforderlichen Lösungen sind 1. eine Zinkchloridlösung, erhalten durch Auflösen von 10 g reinem Zink in möglichst wenig Salzsäure; nach erfolgter Auflösung verdünnt man auf etwa ein halbes Liter, versetzt mit Sodalösung bis zur schwachen Trübung, klärt durch tropfenweises Zufügen von Salzsäure wieder auf und verdünnt auf 1 Liter.

2. Eine Lösung von Ferrocyankalium. Wie oben ausgeführt wurde, ist ein Ueberschuss von Ferrocyankalium nöthig, um das Zink vollständig in die Doppelverbindung $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ überzuführen. Es ist nun durch Versuche festgestellt worden, dass ein Ueberschuss von etwa 25 Proc. über die theoretische Menge hinaus genügend ist, um in 15 Minuten die Umwandlung des Zinkferrocyanürs, welches sich in kleiner Menge beim Vermischen der Zink- und der Ferrocyanürlösung zu bilden scheint, in das Doppelsalz zu bewirken.

Man könnte die Stärke der Ferrocyanürlösung so einrichten, dass 2 ccm derselben genau 1 ccm der Zinklösung entsprechen und dann bei einer Titration, den annähernden Gehalt der Zinklösung als bekannt vorausgesetzt, z. B. bei der Titerstellung, den gewünschten Ueberschuss von 25 Proc. Ferrocyanürlösung zulaufen lassen. Statt dessen ist es praktischer, die Stärke der Ferrocyanürlösung von vornherein um 25 Proc. zu erhöhen. Im ersteren Falle würde 1 ccm Ferrocyanür 0,005 g Zink, in letzterem 0,00625 g Zink entsprechen. Demnach berechnet sich die Menge Kaliumferrocyanür, welche in 1 Liter Lösung enthalten sein muss, nach der Formel:

$$3\,ZnCl_2 + 2\,K_4FeCy_6 = K_2Zn_3Fe_2Cy_{12} + 6\,KCl$$

mit Hülfe der Proportion:

$$\underset{3\,ZnCl_2}{195{,}33} : \underset{2\,(K_4FeCy_6\,.\,3\,H_2O)}{843{,}52} = 6{,}250 : x,$$

woraus

$$x = 26{,}99\ g\ K_4FeCy_6,\ 3\,H_2O.$$

Diese Gewichtsmenge wird man also bei Anwendung von reinem Ferrocyankalium zu einem Liter lösen. 2 ccm dieser Lösung entsprechen 0,00625 g Zink, man wird jedoch aus dem vorhin angegebenen Grunde für je 0,005 g vorhandenes Zink 2 ccm zulaufen lassen.

Ist das Salz nicht rein, so löst man rund 27 g und bestimmt den Titer; hierzu hat man nöthig:

3. Einen Indicator, bestehend aus einer 1 procentigen Lösung von krystallisirtem Urannitrat.

4. Eine 10 procentige Lösung von Natriumsulfit, Na_2SO_3, $7\,H_2O$. Von dieser Lösung bereitet man nur einen geringen Vorrath, da sie sich an der Luft verändert und nur in kleinen Mengen zur Anwendung kommt.

5. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,075.

Titerstellung der Ferrocyankaliumlösung. Um den Seite 339 erwähnten Einfluss von Säure und Chlorammonium bei einer Zinkbestimmung unschädlich zu machen, müssen bei der Titerstellung möglichst dieselben Mengen dieser Substanzen zugegen sein, wie bei einer Erzanalyse.

Man bringt in ein Becherglas genau 20 ccm Zinkchlorid, 2 Tropfen Natriumsulfit, 50 ccm Chlorammonium und 10 ccm Salzsäure, die beiden letzteren Lösungen durch Abmessen mit dem Messcylinder.

In die Mischung lässt man genau 40 ccm Ferrocyankalium laufen, was nach dem oben Gesagten einem Ueberschuss von etwa 25 Proc. entspricht; man mischt und lässt das Ganze 10 bis 15 Minuten stehen. Danach hat der anfangs gelatinöse Niederschlag eine dichtere Beschaffenheit angenommen und sich abgesetzt.

Man titrirt nun mit der Zinklösung zurück, indem man, nach jeder Zugabe, mit dem Glasstabe einen Tropfen zu einem auf einer Porcellanplatte befindlichen Tropfen Uranlösung giebt. Bleibt nach Zugabe von 1 oder 2 Tropfen Zinkchlorid die Tüpfelprobe etwa zwei Minuten lang ungefärbt, während die vorhergehende Probe noch eine bräunliche Färbung gezeigt hatte, so ist die Operation beendigt. Aus der Gesammtmenge des Chlorzinks berechnet sich der Gehalt der Ferrocyankaliumlösung, in Zink ausgedrückt.

Die Ferrocyankaliumlösung ist, wie bereits erwähnt, sehr gut haltbar, besonders, wenn man sie vor dem Sonnenlichte geschützt aufbewahrt. Die kleine Menge Ferricyankalium, die sich bilden kann, wird durch die schweflige Säure aus dem Natriumsulfit wieder zu Ferrocyansalz reducirt.

Ausführung der Erzanalyse. Blenden werden mit Königswasser, Galmei mit rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1,2) in Lösung gebracht. In jedem Falle verdunstet man die Lösung von 2,5 g des bei 100° getrockneten Minerals zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, nimmt den Rückstand mit 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf, erhitzt, um etwa gebildete basische Salze in Lösung zu bringen, verdünnt mit 50 bis 60 ccm Wasser und leitet in die auf 70° erwärmte Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoff, unter Beobachtung der Seite 337 erwähnten Vorsichtsmaassregeln.

Man filtrirt und wäscht mit 5procentiger, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure aus, bis eine Probe des Filtrats, mit Ammoniak versetzt, nicht mehr getrübt oder gefärbt wird. Das Filtrat wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs zum Kochen erhitzt, abgekühlt, mit 10 ccm concentrirter Salzsäure und, je nach dem Eisengehalte, mit 10 bis 25 ccm gesättigter wässeriger Bromlösung versetzt, und dann unter Umschwenken in einen mit 100 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,93) und 10 ccm Ammoniumcarbonat (von 20 bis 25 Proc. Gehalt) beschickten Messkolben von 500 ccm gegossen [1]). Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt nach dem Absetzen 100 ccm Lösung durch ein trockenes Filter ab, giebt einige Tropfen Natriumsulfit und darauf ganz allmählich Salzsäure (spec. Gewicht 1,075) hinzu, bis ein in die Flüssigkeit geworfenes Stückchen Lackmuspapier sich eben roth färbt. Schliesslich fügt man noch 10 ccm derselben Säure hinzu.

Sollte die Lösung sich beim Ansäuern durch ausgeschiedenes Brom färben, so versetzt man mit Sulfitlösung bis zum Verschwinden der Farbe.

Um nun das den nöthigen Ueberschuss von 25 Proc. enthaltende Volumen Ferrocyankalium zu finden, stellt man beispielsweise folgende Rechnung an. Gesetzt, das Mineral enthalte 38 Proc. Zink, so enthalten die 100 ccm Lösung (= 0,5 g Substanz) 0,19 g Zink. Nun entsprechen aber 2 ccm Ferrocyankalium 0,01 g plus dem Ueberschuss von 25 Proc. Zink (S. 340). Somit $0{,}01 : 2 = 0{,}19 : x$, woraus $x = 38$. Das heisst, verallgemeinert, man giebt so viel Cubikcentimeter Ferrocyankalium hinzu, als der annähernd bekannte Zinkgehalt beträgt. In der Praxis wird man die Zahl auf 40 ccm abrunden, wobei man den Vortheil hat, anstatt der Bürette, geaichte Pipetten anwenden zu können. Zweckmässig ist es, hierzu einen Satz von Pipetten von 5 bis 50 ccm, um je 5 ccm aufsteigend, zu besitzen. Nachdem man das auf diese Weise berechnete Volumen Ferrocyanür zugesetzt hat, titrirt man, nach 10 bis 15 Minuten, mit Zinkchlorid in der bei der Titerstellung angegebenen Weise zurück. Zieht man die Menge des Zinks, welche in dem zum Zurücktitriren benutzten Volumen Zinkchlorid (0,01 g in 1 ccm) enthalten sind, von der dem zugesetzten Ferrocyankalium entsprechenden Menge ab, so erhält man das in 0,5 g Erz enthaltene Gewicht Zink.

Enthält das zu analysirende Erz keine durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, so fällt die Behandlung mit diesem Gas fort. Der Bromzusatz wäre in diesem Falle nur nöthig, wenn Mangan vorhanden ist.

---

[1]) Die grossen Mengen Ammoniak und Ammoniumcarbonat sind, wie mehrfach erwähnt, der Endreaction nicht günstig, sind aber nöthig, um das gefällte Eisen- und Aluminiumhydroxyd möglichst frei von Zink zu erhalten.

Die Herstellung gleicher Versuchsbedingungen bezüglich des Salzsäure- und Salmiakgehaltes erreicht man besser nach folgendem Verfahren, welches sich daher für ganz genaue Bestimmungen empfiehlt. Die Auflösung des Erzes und alle Operationen bis zur Bereitung der ammoniakalischen Lösung werden, wie angegeben, ausgeführt mit dem Unterschiede, dass man den Eisenniederschlag, zur Gewinnung der geringen Menge des darin enthaltenen Zinks, in möglichst wenig Salzsäure löst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Ist der annähernde Zinkgehalt nicht bekannt, so ermittelt man denselben in 100 ccm der Lösung durch directe Titration, indem man die Ferrocyanürlösung unter häufiger Vornahme der Tüpfelprobe allmählich zusetzt, bis letztere auch nach Verlauf einiger Zeit eine deutlich braune Färbung erkennen lässt. Man stellt sich nun eine Vergleichslösung her, indem man annähernd dasselbe Gewicht reinen Zinks, welches in 2,5 g des Erzes enthalten ist, in einem $^1/_2$ Liter-Kolben in 20 ccm rauchender Salzsäure auflöst, die Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und darauf mit 100 ccm Ammoniak und 10 ccm Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 500 ccm.

Man arbeitet gleichzeitig mit 100 ccm der Vergleichslösung und mit 100 ccm der Erzlösung, welche man neutralisirt und darauf mit derselben Menge Salzsäure ansäuert. Dann fügt man zu beiden dasselbe Volumen Ferrocyankaliumlösung, deren genauer Titer nicht bekannt zu sein braucht. Nach der üblichen Zeit titrirt man mit der Zinkchloridlösung (S. 340) zurück.

Die Berechnung des Zinkgehaltes in Procenten ergiebt sich durch folgende Rechnung.

Es sei P das Gewicht des eingewogenen reinen Zinks, so ist $\frac{P}{5}$ das in 100 ccm Lösung titrirte Zink; andererseits sei x das Gewicht des in 100 ccm der Erzlösung titrirten Zinks.

Es sei ferner Q das Gewicht Zink, welches dem in beiden Fällen zugesetzten Volumen Ferrocyankaliumlösung entspricht und welches nicht bekannt zu sein braucht. Bezeichnet man noch mit N das zum Zurücktitriren der Vergleichslösung verbrauchte Volumen Zinkchlorid, welches nach S. 340 $0{,}01\,N$ g Zink enthält, mit N' das entsprechende Volumen für die Erzlösung, enthaltend $0{,}01\,N'$ g Zink, so hat man

für die Vergleichslösung	für die Erzlösung
$Q - 0{,}01\,N = \frac{P}{5}$	$Q - 0{,}01\,N' = x,$

woraus

$$\frac{P}{5} + 0{,}01\,N = x + 0{,}01\,N'$$

und hieraus

$$x = 0{,}2\,P + 0{,}01\,(N - N').$$

Da x die in 0,5 g des Erzes enthaltene Menge Zink bedeutet, so ergiebt sich der Procentgehalt durch die Formel

$$\text{Procente Zink} = 200\,[0{,}2\,P + 0{,}01\,(N - N')].$$

Directe Titration. Bei fortlaufenden Versuchen, welche keine sehr grosse Genauigkeit erfordern, kann man direct titriren. Zu diesem Zwecke lässt man die Ferrocyankaliumlösung zu der erwärmten sauren Zinklösung laufen. De Koninck und Prost haben nämlich gefunden, dass die Bildung des Doppelsalzes Kaliumzinkferrocyanür (S. 338) in der Wärme schneller vor sich geht. Man giebt also allmählich unter häufiger Anstellung der Tüpfelprobe so lange Kaliumferrocyanür (am besten eine Lösung, von welcher 1 ccm genau 0,01 g Zink entspricht) hinzu, bis zwei Proben, welche in einem Zeitraume von 2 bis 3 Minuten ausgeführt sind, das Ende des Versuches durch Braunfärbung anzeigen, und die Tüpfelprobe nach abermaliger Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Ferrocyanür eine noch deutlichere Reaction angiebt.

Die in der beschriebenen Weise von den Genannten modificirte Galetti'sche Methode hat Resultate geliefert, welche denen der Schaffner'schen Methode als gleichwerthig zu bezeichnen sind. Nachstehend sind einige dieser Resultate verzeichnet:

	nach Schaffner Proc. Zn	nach de Koninck Proc. Zn			
1. Geröstetes Erz, frei von Kupfer etc.	45,29	45,42	45,52	45,52	—
2. Geröstete Blende, bleihaltig	62,86	62,83	62,93	63,16	62,89
3. Kupferhaltiger Galmei	24,30	24,10	24,20	24,04	23,94
4. Roher Galmei	55,80	55,30	55,35	—	—
5. Galmei	48,30	48,10	—	—	—
6. Galmei	51,65	51,59	—	—	—
7. Blende	36,50	36,80	—	—	—
8. Blende	42,45	42,15	—	—	—
9. Rohes Erz	38,29	38,30	—	—	—
		38,40	—	—	—

Die Titration des Zinks in ammoniakalischer Lösung und in ammoniakalischer Tartratlösung, welche früher von Renard, bezw. von Giudice empfohlen wurde, wird von Voigt[1]) in folgender Weise ausgeführt. Da bei dieser Methode die Ausfällung des Eisens umgangen wird, so verdient sie als Schnellmethode für die Betriebscontrole Beachtung.

Eine Lösung von 46 g reinem, käuflichem Ferrocyankalium in Wasser wird einige Tage stehen gelassen, filtrirt und auf 1 Liter gebracht. Eine Lösung von 12,46 g Zinkoxyd in Salzsäure, auf 1 Liter

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, S. 307 (1889).

verdünnt, dient zur Titerstellung. 10 ccm der letzteren werden mit ca. 140 ccm Wasser verdünnt, mit 5 g Kaliumtartrat versetzt und nach Zugabe einiger Tropfen Eisenchlorid mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Darauf verdünnt man bis auf das bei der Analyse zu verwendende Volumen, etwa 250 ccm, und lässt die Ferrocyanürlösung zulaufen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, zu einem auf einer Porcellanplatte befindlichen Tropfen concentrirter Essigsäure gebracht, eine bleibende Blaufärbung erzeugt. Zur Erzielung einer rein blauen, nicht graugrünlichen Farbe ist ein Ueberschuss von Ammoniak in der Zinklösung möglichst zu vermeiden. Man richtet die Ferrocyanürlösung so ein, dass 1 ccm derselben 1 ccm der Zinkchloridlösung (= 0,01 g Zn) entspricht.

Von der Lösung des zinkhaltigen Materials (Blende, Galmei, Abfälle, Räumasche etc.), in welcher sich das Eisen als Oxyd befinden muss, werden 100 bis 150 ccm, je nach dem Gehalt an Eisen, mit 5 bis 10 g Kaliumtartrat und darauf mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, auf 250 ccm verdünnt und, wie bei der Titerstellung, bis zur bleibenden Blaufärbung der Tüpfelprobe titrirt.

Blei ist ohne Einwirkung auf das Resultat; bei Anwesenheit von viel Mangan versagt das Verfahren, da in diesem Falle zu hohe Resultate erhalten würden. Blum[1]) titrirt in ammoniakalischer Lösung und entfernt Eisen und Mangan in folgender Weise. Man löst 2,5 g Erz in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure, verdünnt und bringt die Lösung, ohne zu filtriren, auf 250 ccm. 50 ccm dieser Lösung werden mit einigen Cubikcentimetern Bromwasser versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Darauf fügt man nach Moldenhauer 5 ccm einer Mischung, welche in 100 ccm 5 g Ammoniumcarbonat, 5 g Chlorammonium und 10 ccm Ammoniak enthält, hinzu und kocht. Im Niederschlage befinden sich alsdann Eisen, Mangan (als Superoxyd) und die alkalischen Erden; in Lösung bleiben Zink und Magnesia, welch letztere in ammoniakalischer Lösung durch Kaliumferrocyanür nicht gefällt wird.

Trennung des Zinks.

Die sich von selbst darbietende Methode der Trennung des Zinks von den sämmtlichen vorhergehenden Metallen ist die Abscheidung der letzteren durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. Die Genauigkeit derselben ist jedoch von verschiedenen Chemikern bestritten, von anderen dagegen aufrecht erhalten worden, so dass Fresenius seiner Zeit sich veranlasst sah, die Frage einer gründlichen Prüfung zu unterziehen[2]). Als Einzelresultate gehen aus dieser Untersuchung folgende Thatsachen hervor. 1. ca. 0,2 g Zinkoxyd in 110 ccm Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 31, 60 (1892). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 241 (1858).

werden auf Zusatz von 4 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,1 auch nach mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Bei geringerem Säuregehalt entsteht aber Fällung. 2. ca. 0,3 g Kupferoxyd in 25 ccm Lösung werden bei beliebigem Zusatz von Salzsäure, bis zu 12 ccm, vollständig gefällt. 3. ca. 0,4 g Cadmiumoxyd in 65 ccm Lösung werden auf Zusatz von $3^1/_2$ ccm Salzsäure noch vollständig gefällt, bei Gegenwart von 4 ccm Säure dagegen nicht mehr.

Hieraus ist im allgemeinen zu folgern, dass beim Fällen einer Kupfer-Zinklösung ein grösserer Zusatz von Säure gemacht werden kann, da derselbe der Kupferfällung nicht hinderlich, dem Gelöstbleiben des Zinks aber nur förderlich ist; dass aber beim Behandeln einer Cadmium-Zinklösung mit Schwefelwasserstoff der Säurezusatz unterhalb einer bestimmten Grenze bleiben muss, weil sonst mit dem Zink auch Cadmium in Lösung geht.

Die speciellen Versuche zur Trennung von Kupfer-Zink und von Cadmium-Zink unter Einhaltung der für das Gelöstbleiben des Zinks erforderlichen Säuremengen haben aber ergeben, dass unter den verschiedensten Versuchsbedingungen Zink mitgefällt wurde, und dass erst nach einer zweimaligen Fällung die Trennung als vollständig zu betrachten ist.

Auf diese Versuche gestützt, schreibt Fresenius vor, bei einer Kupfer-Zinktrennung der Lösung, welche in 250 ccm 0,4 g Kupferoxyd enthält, 30 ccm Salzsäure (1,1) zuzusetzen, bei 70^0 mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und sofort abzufiltriren. Den mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschenen Niederschlag soll man trocknen, rösten, in Königswasser lösen, die Lösung fast zur Trockne verdampfen und den Rückstand wieder in denselben Mengen von Wasser und Säure lösen. Eine zweite Fällung giebt alsdann zinkfreies Kupfersulfid.

Bei Gegenwart von Cadmium soll die Lösung von 0,4 g Cadmiumoxyd in 250 ccm Wasser nur 10 ccm Salzsäure enthalten. Die Doppelfällung wird wie vorhin ausgeführt; wenn aber nur Zink und Cadmium zugegen sind, so kann die Auflösung des unreinen Cadmiumsulfids in heisser Salzsäure geschehen. Nach dem Verdampfen des Säureüberschusses löst man in 250 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure und wiederholt die Fällung.

Beim Einhalten dieser Bedingungen, bei welchen es also nicht allein auf das Verhältniss zwischen Zink und freier Säure, sondern auch auf den Verdünnungsgrad ankommt, gelingt es, alles Zink in Lösung zu bringen.

Die umständliche Doppelfällung lässt sich nach Versuchen von Larsen [1]), wenigstens für die Kupfer-Zinktrennung, dadurch umgehen, dass man den unter den oben von Fresenius angegebenen Verhältnissen erhaltenen Sulfidniederschlag zunächst mit Salzsäure von 1,05

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **17**, 312 (1878).

spec. Gewicht, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, und danach mit Schwefelwasserstoffwasser auswäscht. Dieses Verfahren ist schon deshalb zu empfehlen, weil das Schwefelkupfer beim Waschen mit der sauren Flüssigkeit weniger Neigung zeigt, trübe durchzulaufen.

Wenn das Verhältniss des Zinks zum Kupfer gering ist, so giebt diese Methode zinkfreies Kupfersulfid; ist das Verhältniss jedoch wie etwa 40 Zn : 60 Cu, so enthält der Kupferniederschlag bestimmbare Mengen von Zink.

Bei der Abscheidung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe aus saurer Lösung behufs Trennung von Zink und den übrigen Metallen dieser Gruppe ist zu beachten, dass die Gegenwart von zu viel freier Säure in concentrirter Lösung die Abscheidung von Blei, Cadmium, Antimon, Zinn, Quecksilber, Wismuth, Kupfer und Silber mehr oder weniger hindert, und zwar braucht, in der Reihenfolge, in welcher die Metalle aufgeführt sind, das Blei die geringste Menge von Säure, um gelöst zu bleiben.

Die Trennung des Silbers von Zink geschieht am einfachsten durch Salzsäure, unter Vermeidung eines zu grossen Säureüberschusses und in verdünnter Lösung, weil Chlorzink sonst lösend auf das Chlorsilber wirkt.

Die elektrolytische Trennung lässt sich in der auf 60° bis 70° erhitzten Lösung der Doppelcyanide bei einer Elektrodenspannung von 1,9 bis 2 Volt bewirken, wobei die Stromdichte 0,02 bis 0,08 Amp. beträgt. Die Fällung des Silbers erfolgt daher sehr langsam.

Blei scheidet man von Zink am besten in der Form von Sulfat. In salpetersaurer Lösung wird, wie bei Blei angegeben, dieses Metall durch den Strom als Superoxyd an der Anode abgeschieden.

Jannasch[1]) trennt Blei von Zink durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd. Man tröpfelt die Lösung, welche nicht zu viel freie Säure enthalten darf, unter beständigem Umrühren in eine kalte Mischung von 50 ccm Wasser, 40 bis 50 ccm concentrirtem Ammoniak und 50 ccm 3 procentigem Wasserstoffsuperoxyd. Den Bleisuperoxydniederschlag lässt man mehrere Stunden, am besten über Nacht, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, überzeugt sich durch Zusatz von einigen Cubikcentimetern Wasserstoffsuperoxyd, dass alles Blei gefällt ist, und filtrirt. Man wäscht den Niederschlag fünf- bis sechsmal mit einem Gemisch von 1 Vol. Ammoniak, 1 Vol. Wasserstoffsuperoxyd und 6 bis 8 Vol. Wasser und zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet ihn bei 90° und bestimmt das Blei, wie S. 25 angegeben wurde. Sollte der grösseren Genauigkeit wegen eine zweite Fällung des Bleies erwünscht sein, so löst man den feuchten Niederschlag auf dem Filter in Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Im Filtrate kann das Zink nach völligem Abdampfen und Wieder-

---

[1]) Prakt. Leitf. d. Gew.-Analyse 1897.

lösen entweder als Sulfid oder Oxyd, im letzteren Falle nach Verjagung der Ammoniumsalze, bestimmt werden.

Die Trennung geringer Mengen von Blei von viel Zink kann zweckmässig nach der S. 14 angegebenen Methode mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung geschehen. Die Abscheidung des Bleies mittelst Schwefelwasserstoff kann aus den S. 347 ff. erwähnten Gründen hier auf Schwierigkeiten stossen.

Quecksilber kann, wenn es als Oxydul vorhanden ist, direct als Chlorür gefällt werden; liegt ein Oxydsalz vor, so muss Reduction mittelst phosphoriger Säure voraufgehen.

Die Trennung des Quecksilbers durch Elektrolyse gelingt in der Lösung der Doppelcyanide. Heidenreich, welcher die von Smith und Wallace angegebene Methode im Laboratorium des Verfassers prüfte, fand, dass hierbei die Platinschalen sehr leiden.

Bezüglich der Trennung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff vergleiche das S. 346 Gesagte. Die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat eignet sich mehr zur alleinigen Bestimmung dieses Metalls, da die Zersetzung des überschüssigen Thiosulfats im Filtrate zu umständlich ist.

Als besonders gute Trennungsmethode des Kupfers von Zink ist die Fällung als Rhodanür zu bezeichnen. Im Filtrate lässt sich das Zink ohne weiteres durch Natriumcarbonat fällen.

Ist weder Salzsäure noch Salpetersäure zugegen und die Lösung nicht zu verdünnt, so kann man die S. 75 und 114 beschriebene Fällung des Kupfers als Kupferwasserstoff mittelst unterphosphoriger Säure zur Trennung vom Zink benutzen. Das Zink kann im Filtrate durch Schwefelammonium gefällt werden.

Besser verfährt man folgendermaassen: man versetzt das phosphorsäurehaltige Filtrat mit Sulfocyankalium im Ueberschuss, leitet Schwefelwasserstoff ein, löst das abfiltrirte Schwefelzink in Salzsäure und führt das Chlorzink durch Glühen mit Quecksilberoxyd in Zinkoxyd über.

Die leichteste Methode der Trennung des Kupfers vom Zink ist ohne Zweifel die elektrolytische in salpetersaurer Lösung, welche nach Heidenreich's Versuchen im Laboratorium des Verfassers glatt von statten geht, wenn bei Gegenwart von 4 ccm Salpetersäure in 120 ccm Flüssigkeit die Spannung im Bade 1,4 Volt nicht überschreitet; im anderen Falle wird das Kupfer zinkhaltig. Zur vollständigen Ausfällung der letzten Mengen von Kupfer sind, da die Stromdichte nur ungefähr 0,2 Amp. beträgt, etwa 18 bis 20 Stunden erforderlich.

Wismuth kann von Zink in der Form von Oxychlorid getrennt werden, siehe S. 104.

Nach Jannasch (im S. 347 citirten Werke) tröpfelt man die nicht zu viel freie Salpetersäure enthaltende Lösung in eine kalte Mischung von 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 40 ccm Ammoniak, wobei sich das Wismuthsuperoxyd als fahlgelber, flockiger Niederschlag abscheidet.

Die weitere Behandlung ist dieselbe wie bei der Bleitrennung, siehe S. 25, vergl. auch S. 105.

Bei der Trennung des Cadmiums vom Zink ist das S. 346 Gesagte zu berücksichtigen.

Auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfide des Zinks und Cadmiums gegen Schwefelsäure beruhen noch folgende zwei Methoden. Man fällt die Lösung der Sulfate, welche 25 bis 30 Proc. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,19 enthält, mit Schwefelwasserstoff bei 70°, filtrirt das Cadmiumsulfid im gewogenen Asbeströhrchen ab, erhitzt den getrockneten Niederschlag, welcher etwas Cadmiumsulfat enthalten kann, bis zum mässigen Glühen im Schwefelwasserstoffstrome und verjagt die geringe Menge ausgeschiedenen Schwefels durch schwaches Erhitzen im Luftstrome.

Die andere Trennung geschieht analog der bei Cadmium, S. 114, angegebenen, durch Kochen der Sulfide mit verdünnter Schwefelsäure; Zinksulfid löst sich, Kupfersulfid bleibt zurück.

Kocht man eine mit einem grossen Ueberschuss von Weinsäure versetzte und darauf mit Natronlauge deutlich alkalisch gemachte Lösung der beiden Metalle in starker Verdünnung einige Stunden lang, so wird das Cadmium allein gefällt. Das Kochen darf jedoch nicht in Glasgefässen vorgenommen werden. Im Filtrat kann das Zink durch Schwefelammonium abgeschieden werden.

Die elektrolytische Abscheidung des Cadmiums bei Gegenwart von Zink ist nach den im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München angestellten Versuchen unter folgenden Bedingungen möglich. Zu der schwefelsauren (nicht salz- oder salpetersauren) Lösung der beiden Metalle setzt man Natronlauge, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, löst denselben in möglichst wenig Schwefelsäure und verdünnt auf ca. 70 ccm. Nachdem das Cadmium mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}07$ Amp. zum grössten Theile abgeschieden ist, neutralisirt man mit Natronlauge, fügt 3 g Natriumacetat hinzu und elektrolysirt die auf 45° erwärmte Lösung mit einer anfänglichen Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}03$ Amp. Die Elektrodenspannung darf 2,4 Volt nicht übersteigen.

Nach den im Laboratorium des Verfassers angestellten Versuchen von Waller[1]) gelingt die Trennung des Cadmiums von Zink besonders gut unter folgenden Arbeitsbedingungen. Die von überschüssiger Säure befreite Lösung der Chloride (enthaltend ca. 0,1 g von jedem Metall) wird mit 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat versetzt, auf 120 ccm gebracht und bei einer Temperatur von 80 bis 85° mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}02$ Amp. elektrolysirt.

Nach Abscheidung des Cadmiums kann die entsprechend concentrirte Lösung zur Abscheidung des Zinks elektrolysirt werden (siehe

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 241 (1897).

S. 332). Man arbeitet zuerst drei bis fünf Minuten lang mit einer Stromdichte von 1 bis 1,5 Amp. bei 50° bis 60° und setzt dann tropfenweise Weinsäure zu.

Die sicherste Trennung des Arsens von Zink ist die S. 127 ff. beschriebene, welche auf Verflüchtigung des Arsens als Trichlorid beruht.

Bei der Trennung des Antimons von Zink durch Schwefelwasserstoff empfiehlt es sich, der salzsauren Lösung Weinsäure zuzufügen, um den Niederschlag frei von Chlorantimon zu erhalten. Fällt man in siedender Lösung, so verwandelt sich das Schwefelantimon in die schwarze, wasserfreie und leicht filtrirbare Form.

Zinn in Legirung mit Zink wird am besten durch Salpetersäure als Zinnoxyd abgeschieden. Aus einer Lösung, in welcher es als Chlorid enthalten ist, kann man es auch nach S. 167 durch Natriumsulfat abscheiden.

Zur Trennung von Molybdän oder Vanadin erwärmt man die ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium; Schwefelmolybdän und Schwefelvanadin lösen sich, Schwefelzink bleibt zurück.

Aus einer alkalischen Lösung wäre die Wolframsäure durch Säuren abzuscheiden.

Gold fällt man aus einer zinkhaltigen Lösung durch Reduction mit Oxalsäure oder Ferrosulfat.

Eine Legirung von Patin und Zink ist durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von etwas Wasser zu zerlegen, wobei das Platin zurückbleibt. Aus einer Lösung würde man das Platin durch Schwefelwasserstoff abscheiden.

Die Trennung des Zinks von Eisen und Mangan wird bei diesen Metallen angegeben und beruht in der Regel auf Abscheidung der letzteren. Handelt es sich darum, das Zink in Gegenwart dieser Metalle zu fällen und allein zu bestimmen, so verdünnt man nach Riban[1]) die Lösung so weit, dass in 100 ccm etwa 0,1 g Zink enthalten ist, und neutralisirt mit Natriumcarbonat bis zum Entstehen eines geringen bleibenden Niederschlages, den man in einigen Tropfen Salzsäure wieder löst. Man leitet nun bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, bis der grösste Theil des Zinks mit dem von der Reduction des Eisenoxyds herrührenden Schwefel gefällt ist. Alsdann versetzt man die Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von Natriumhyposulfat (Natriumdithionat-)lösung und fährt mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis alles Zink gefällt ist. Eisen und Mangan bleiben dabei in Lösung. Der Niederschlag von Schwefelzink ist dicht und weiss, oder höchstens durch Spuren von Eisen grau gefärbt. Will man letzteres bestimmen, so löst man das im Wasserstoff geglühte Schwefelzink

---

[1]) Compt. rend. 110, 1196 (1890).

nach dem Wägen in Salzsäure, oxydirt mit etwas Salpetersäure und fällt das Eisen durch Uebersättigen mit Ammoniak in der Siedehitze. Das geglühte und gewogene Eisenoxyd wird auf Schwefeleisen umgerechnet und das Gewicht des letzteren vom Gewichte des Gesammtniederschlages abgezogen.

Specielle Methoden.

Als schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Zinks durch Titration in eisenreichen Erzen hat Coda [1]) folgende vorgeschlagen.

Anstatt das Eisen durch doppelte Fällung abzuscheiden und so einen zinkfreien Eisenniederschlag zu erzeugen, oder der zum Vergleich dienenden reinen Zinklösung die gleiche Menge Eisen zuzusetzen, welche in der Erzprobe enthalten ist, was eine Eisenbestimmung in letzterer erfordert, schlägt Genannter das Eisenhydroxyd in Gegenwart von Ammoniumsulfat nieder und findet, dass der Eisenniederschlag unter diesen Umständen, bei einmaliger Fällung, zinkfrei erhalten wird, indem derselbe, anstatt Zink, etwa 3,5 Proc. seines Gewichtes an Ammoniumsulfat enthält. Es erinnert dieses Verfahren an die Volhard'sche Mangantitrirung durch Chamäleon, in Gegenwart eines Zinksalzes, bei welcher das sich bildende Mangansuperoxyd, anstatt einen Theil des zu titrirenden Manganoxyduls niederzureissen, was die Titrirung in Abwesenheit von Zinksalz ungenau macht, mit Zinkoxyd verbunden ausfällt.

Die Lösung von 2,5 g Zinkerz in 15 bis 20 ccm Königswasser wird mit 15 bis 20 ccm Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgedampft. Ist nur Blei vorhanden, so genügt es, die verdünnte Lösung des Rückstandes zu filtriren. Bei Gegenwart von Kupfer etc. muss Behandlung mit Schwefelwasserstoff erfolgen. Das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat neutralisirt man mit Ammoniak und versetzt es darauf mit 40 ccm Ammoniak, welches ein Viertel seines Volumens gesättigter Ammoniumcarbonatlösung enthält. Das Eisen fällt sofort aus, ohne Zink mit zu reissen, da dessen Stelle von Ammoniumsulfat eingenommen wird. Nach dem Abkühlen wird auf 500 ccm aufgefüllt und Proben von je 100 ccm abfiltrirt, welche man für die Titration auf 250 ccm verdünnt.

Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeit löst man eine der zu titrirenden Zinkmenge gleiche Menge von reinem Zink in 4 ccm Salzsäure, versetzt die Lösung mit 20 ccm Ammoniak und verdünnt auf

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 29, 266 (1890).

250 ccm. Das rationeller erscheinende Verfahren, das reine Zink in Schwefelsäure zu lösen, giebt keine genaueren Resultate, und die Lösung erfolgt langsamer als in Salzsäure.

Die Titrirung wird mit Schwefelnatrium, wie oben beschrieben, ausgeführt.

Eine Schnellmethode zur titrimetrischen Zinkbestimmung behufs Betriebscontrole, bei welcher das Abdampfen mit Schwefelsäure sowie das langsame Verdunsten des Ammoniaks fortfällt, wird von Nissenson und Neumann [1]) in folgender Weise beschrieben. 2 g Blende, Galmei oder Zinkasche werden in einem Halbliterkolben mit 24 ccm Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches erhitzt, mit 6 ccm Salpetersäure oxydirt und die Lösung auf Zusatz von 14 ccm Schwefelsäure (1 : 2) 5 bis 10 Minuten lang gekocht, bis die rothen Dämpfe verschwunden sind. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit 50 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,925), kocht auf, füllt zur Marke auf und filtrirt 250 ccm ab, welche mit Schwefelnatrium titrirt werden.

Bestimmung von Blende und Kieselzinkerz in Galmei.

Handelt es sich bei der Analyse des Galmeis, ausser um Bestimmung des Gesammtzinkgehaltes, um Ermittelung des an Kohlensäure, Kieselsäure und Schwefel gebundenen Zinks, so verfährt man nach Minor [2]) folgendermaassen. 1. Der Gesammtzinkgehalt (A) wird durch Lösen in Salzsäure u. s. w. auf gewöhnliche Weise ermittelt. 2. Man kocht eine Probe mehrere Male mit verdünnter Natronlauge, wobei Zinkcarbonat und -silicat vollständig in Lösung gehen, während Schwefelzink ungelöst zurückbleibt. Bestimmt man das in Lösung gegangene Zink (B), so ergiebt die Differenz A—B das als Blende vorhandene Zink. 3. Eine andere Probe kocht man etwa 15 Minuten mit 50 procentiger Essigsäure, wodurch das Zinkcarbonat ausgezogen wird. Die in dieser Lösung gefundene Zinkmenge, von (B) abgezogen, giebt das an Kieselsäure gebundene Zink.

Enthält der Galmei Blei, so geht dieses ebenfalls in die Natronlauge über und muss, vor der Titrirung mit Schwefelnatrium, abgeschieden werden, was in folgender Weise geschieht.

Man kocht 2 g Galmei mit 50 bis 60 ccm verdünnter Natronlauge etwa 1/4 Stunde lang, lässt den Niederschlag absitzen, filtrirt und bebehandelt den Rückstand nochmals mit Natronlauge in derselben Weise. Man filtrirt wieder, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mehrmals mit heisser verdünnter Natronlauge aus und übersättigt das Filtrat zur Abscheidung von Blei mit Schwefelsäure. Die Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und die Hälfte derselben nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und das Zink mit Schwefelnatrium titrirt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 19, 1625 (1895). — [2]) Ibid. 13, 1670 (1889).

Die durch Natronlauge ebenfalls ausgezogene Thonerde geht in die schwefelsaure Lösung über und wird durch Ammoniak ausgefällt. Da dieselbe jedoch auf das Schwefelnatrium nicht einwirkt, so braucht sie nicht abfiltrirt zu werden.

Werthbestimmung des Zinkstaubes.

Zur Ermittelung des in dem käuflichen Producte enthaltenen metallischen Zinks ist eine grosse Anzahl von Methoden in Vorschlag gebracht worden. Dieselben beruhen theils auf Verbrennung des mittelst einer Säure entwickelten Wasserstoffs durch Kupferoxyd und Wägen des gebildeten Wassers (Fresenius), theils auf Messen des entwickelten Volumens Wasserstoff, theils auf Bestimmung der Reductionswirkung des Zinks mittelst Maassanalyse.

Zu der letzten Kategorie gehört die in der Praxis am meisten eingebürgerte Methode von Drewsen[1]), und die Brauchbarkeit neuer Methoden wird in der Regel durch Vergleichung der Resultate mit den nach Drewsen erhaltenen erprobt. Dennoch ist die Genauigkeit derselben von verschiedenen Seiten bestritten worden, da sie zu niedrige Resultate liefern soll. Die Fresenius'sche Methode eignet sich ohne Zweifel besser als Controlmethode.

Die Drewsen'sche Methode beruht auf der Thatsache, dass beim Zusammenbringen von Zinkstaub mit Schwefelsäure und Kaliumdichromatlösung kein Wasserstoff entwickelt wird, da derselbe zur Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd verwandt wird:

$$2\,CrO_3 + 6\,H = Cr_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Kennt man also die Menge des zugesetzten Dichromats, von welchem ein Ueberschuss angewandt wird, und titrirt nach erfolgter Reduction den Rest desselben durch Ferrosulfat zurück, so lässt sich aus der Differenz der Gehalt an metallischem Zink berechnen, indem 1 Mol. des reducirten Dichromats 3 Atomen Zink entspricht:

$$3\,Zn + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 = 3\,ZnSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\,H_2O.$$

Zur Erhaltung genauer Resultate führt Minor[2]) die Methode in folgender Weise aus.

Ca. 30 g reines Kaliumdichromat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. 150 g Ferrosulfat und 75 g Ammoniumsulfat werden in Wasser gelöst, die Lösung mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf 1 Liter gebracht. Um das Verhältniss der beiden Lösungen zu einander festzustellen, misst man 20 ccm der Eisenlösung ab, setzt etwas Schwefelsäure und ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und lässt aus der Bürette so lange Dichromat

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, 50 (1880). — [2]) Chem.-Ztg. 14, 1142 (1890).

zulaufen, bis eine Tüpfelprobe mit reinem Ferricyankalium keine Blaufärbung mehr giebt.

Die Dichromatlösung, welche bei der ursprünglichen Methode als Urflüssigkeit galt, stellt Minor auf chemisch reines Zinkpulver ein. Solches erhält man durch Zerreiben von chemisch reinem Zink auf einer Feile, wobei eine nennenswerthe Verunreinigung durch Eisen nicht zu befürchten ist. 1 g dieses Pulvers versetzt man mit 60 ccm Chromlösung, verdünnt mit Wasser und lässt unter Umrühren circa 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zufliessen, ungefähr 1 ccm pro Minute. Danach fügt man noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und titrirt den Ueberschuss von Dichromat mit der Eisenlösung zurück. Entspricht 1 ccm Eisenlösung a ccm Chromlösung, und wurden beim Zurücktitriren n ccm Eisen verbraucht, so entsprechen $(60 - na)$ ccm Chromlösung 1 g reinem Zink.

Bei der Ausführung der Analyse verfährt man in derselben Weise mit 1 g des zu untersuchenden Zinkstaubes.

Enthält die Substanz metallisches Eisen und Cadmium, so werden diese Metalle, wie ersichtlich, mit als Zink verrechnet, was aber für den Handelswerth des Productes insofern ohne Belang ist, als es nur auf dessen reducirende Wirkung ankommt.

Eine auf ähnlichem Princip beruhende Schnellmethode zur Werthbestimmung des Zinkstaubes hat Wahl[1]) angegeben. In einer neutralen Ferrisulfatlösung löst sich Zink ebenfalls ohne Entwickelung von Wasserstoff unter Freiwerden von Wärme auf. Eine entsprechende Menge Ferrisulfat wird dabei zu Ferrosalz reducirt, welches mit Chamäleon titrirt werden kann:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4.$$

Man schüttelt 0,5 g Zinkstaub mit 25 ccm Wasser, bis derselbe sich in Suspension befindet, und fügt dann 7 g festes Ferrisulfat hinzu. Beim Schütteln löst sich das Zink auf, unter Bildung einer hellgrünen Lösung. Ein geringer Rückstand, welcher bleibt, rührt von Blei und anderen Verunreinigungen her. Nach Zusatz von 25 ccm concentrirter Schwefelsäure füllt man mit Wasser zu 250 ccm auf und tritirt 50 ccm der Lösung mit Kaliumpermanganat.

Das Ferrisulfat wird dargestellt, indem man 500 g Ferrosulfat in möglichst wenig Wasser löst, und auf Zusatz von 100 g Schwefelsäure und 210 g Salpetersäure (von 60 Proc.) zur Trockne dampft. Die Masse wird unter Hinzufügen von Alkohol zerrieben und auf einem Filter mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt.

Da das Product häufig in alkalischer Lösung zur Verwendung gelangt, so hat Klemp[2]) eine

---

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 16, 15 (1897). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 253 (1890).

Jodometrische Werthbestimmung des Zinkstaubes

ausgearbeitet, bei welcher die Reductionswirkung des Zinks in alkalischer Lösung gemessen wird, und welche auf folgenden Reactionen beruht.

Kaliumjodat wird durch den beim Hinzufügen von Kalilauge zu Zink frei werdenden Wasserstoff im Entstehungsmomente zu Kaliumjodid reducirt. Letzteres zersetzt sich beim Ansäuern mit dem überschüssigen Jodat unter Freiwerden von Jod, aus dessen Menge sich das metallische Zink berechnen lässt und wobei folgende Zersetzungsgleichungen zur Grundlage dienen:

$$15\,Zn + 30\,KOH = 15\,Zn(OK)_2 + 15\,H_2,$$
$$5\,KJO_3 + 15\,H_2 = 5\,KJ + 15\,H_2O,$$
$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Somit entsprechen 6 J : 15 Zn.

Als Alkalilauge dient entweder eine Natronlauge mit 300 g NaOH, oder eine Kalilauge mit 370 g KOH im Liter. Die Kaliumjodatlösung enthält 15,25 g KJO_3 in 300 ccm; dieselbe lässt sich beliebig lange aufbewahren.

Man bringt 0,5 bis 1 g des Zinkstaubes in ein mit Glasstopfen verschliessbares Fläschchen von etwa 200 ccm Inhalt, giebt eine beliebige Menge Glasperlen hinzu und darauf eine Mischung, welche auf je 0,1 g der Einwage 3 ccm Jodatlösung und 10 ccm Lauge enthält. Man schüttelt nun den Inhalt des Fläschchens fünf Minuten lang kräftig durch (Erwärmen ist nicht nöthig) und bringt denselben, ohne zu filtriren, in einen 250- oder 500 ccm-Kolben, mischt und füllt zur Marke auf. Von dieser Lösung werden 100 ccm in einem Joddestillationsapparat [Klemp empfiehlt den Topf'schen (s. Jod)], nach Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure und Verdrängung der Luft durch Kohlensäure, abdestillirt und das Jod in Jodkaliumlösung aufgefangen. Letztere enthält für 0,5 g Zinkstaub und für 100 ccm zu destillirende Lösung 4 g Jodkalium in etwa 20 ccm Wasser. Auch das Schutzrohr der Vorlage wird mit etwas Jodkaliumlösung beschickt. In 20 Minuten ist die Destillation gewöhnlich beendigt, was an der Farblosigkeit des Retorteninhaltes zu erkennen ist. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat, unter Zurücktitrirung mit Jodlösung bestimmt.

Versuche, bei welchen dem Zinkstaub einerseits fein vertheiltes Blei und andererseits Eisenpulver zugesetzt wurde, beide aber in so grossen Mengen, wie sie wohl im Zinkstaube selten vorkommen, zeigten, dass bei Gegenwart dieser Metalle der Zinkgehalt ein wenig zu niedrig gefunden wird.

Die Resultate stimmen mit den nach Fresenius' Methode erhaltenen befriedigend überein.

Die

Gasvolumetrische Werthbestimmung des Zinkstaubes

beruht, wie bereits erwähnt, auf directer Messung des Volumens des durch Einwirkung von Säuren auf das metallische Zink entwickelten Wasserstoffs. Die verschiedenen Angaben darüber unterscheiden sich in der Hauptsache nur durch die zu beregtem Zweck benutzten Apparate.

Bach[1]) benutzt einen Apparat, wie er sich in jedem Laboratorium leicht zusammenstellen lässt. Man bringt etwa 1 g Zinkstaub in ein weithalsiges Präparatenglas und stellt ein Glascylinderchen, welches die erforderliche Menge überschüssiger Schwefelsäure enthält, hinein. Durch den Gummistopfen des Glases gehen zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren, deren eine, als Gasableitungsröhre, unter dem Stopfen endigt, während die andere bis auf den Boden des Glases reicht und zur Zuleitung von Kohlensäure, behufs Verdrängung der Luft aus dem Glase, dient. Die Ableitungsröhre wird durch einen Gummischlauch mit einer am Ende aufwärts gebogenen Glasröhre verbunden, welche in eine mit 10 procentiger Natronlauge gefüllte Wanne taucht. Zum Auffangen des Wasserstoffs dient eine, in halbe Cubikcentimeter getheilte Glasröhre; hierzu benutzt man zweckmässig die von Röse[2]) für Milchfettbestimmung angegebene Scheidebürette, eine weite, unten mit Glashahn, oben mit Glasstopfen verschliessbare Bürette von ca. 230 ccm Inhalt. Nachdem das Entwickelungsgefäss mit Substanz und Säure beschickt ist, leitet man so lange Kohlensäure in dasselbe, bis in einem mit Natronlauge gefüllten Reagensglase, welches man über das Ende des Ableitungsrohres in der Wanne stülpt, vollständige Absorption stattfindet. Alsdann ersetzt man das Reagensglas durch die mit Natronlauge gefüllte Bürette und bringt durch vorsichtiges Neigen des Entwickelungsgefässes die Säure allmählich in Berührung mit dem Zinkstaub. Ist die Bürette mit Wasserstoff gefüllt, so ersetzt man dieselbe, sobald in der Gasentwickelung eine Pause eintritt, durch eine zweite. Wenn sämmtliche Säure sich beim Zink befindet und die Gasentwickelung zu Ende ist, leitet man wieder Kohlensäure durch den Apparat, bis das Gasvolumen sich nicht mehr vermehrt. Die Verdrängung des Wasserstoffs kann auch durch Eingiessen von Wasser in das Entwickelungsgefäss bewerkstelligt werden. Schliesslich bringt man die Büretten in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder, stellt das Gas unter den atmosphärischen Druck, indem man das Flüssigkeitsniveau innerhalb und ausserhalb der Bürette in dieselbe Ebene einstellt, notirt die Temperatur t und den Barometerstand b und liest das Volumen V ab. Bezeichnet f die Tension des Wasserdampfes bei t^0, so ist das auf 0^0 und 760 mm Barometerstand reducirte Volumen des trockenen Gases

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1894, S. 291. — [2]) Ibid., 1888, S. 103.

$$V' = \frac{V(b-f)}{760(1 + 0,00367\,t)}.$$

Da 1000 ccm Wasserstoff 0,08955 g wiegen, so ist das Gewicht des Wasserstoffs

$$p = \frac{V' . 0,08955}{1000},$$

und da 2 g Wasserstoff 64,88 g Zink entsprechen, so ist das Gewicht des in der Probe enthaltenen metallischen Zinks

$$\frac{V'\ 0,08955 . 64,88}{2 . 1000} \text{ oder } 0,029\ V'.$$

Bei Anwendung von 1 g Zinkstaub berechnet sich der Procentgehalt an metallischem Zink somit durch die Formel

$$\text{Proc. Zn} = 100 \cdot \frac{V(b-f)}{760(1 + 0,00367\,t)} \cdot 0,0029.$$

Selbstredend können zur Messung des Wasserstoffs auch specielle Apparate, wie das Nitrometer von Lunge oder dessen Gasvolumeter, sowie auch der zum Bestimmen des metallischen Eisens in den Frischschlacken dienende G. Neumann'sche Apparat verwendet werden.

Untersuchung von Zink zu analytischen Zwecken.

Das reine Zink findet bei der Titrirung mit Kaliumpermanganat eine ausgedehnte Anwendung, um Oxydsalze zu Oxydulsalzen zu reduciren. Da hierbei grössere Mengen gebraucht werden, und das Zink selten von Permanganat reducirenden Stoffen (Eisen) frei ist, so ist es immer erforderlich, den Permanganatverbrauch des Zinks selbst zu ermitteln. Das Auflösen einer grösseren Menge des Metalles in Schwefelsäure zu diesem Zwecke ist aber eine sehr zeitraubende Operation. Crobaugh[1]) schlägt daher vor, zunächst den Permanganatverbrauch von 0,2 g Claviersaitendraht zu ermitteln, darauf 5 g Zink zusammen mit 0,2 g Draht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) unter Luftabschluss zu lösen, was unter diesen Umständen äusserst leicht von statten geht, und nach dem Verdünnen der Lösung mit ausgekochtem Wasser deren Permanganatverbrauch zu bestimmen. Zieht man von letzterem den für das Eisen allein gefundenen Werth ab, so kennt man die für 5 g Zink anzubringende Correctur.

---

[1]) Journ. of analytical and applied Chemistry 6, 366 (1892).

Mangan.

Qualitativer Nachweis.

Von der grossen Zahl der Oxydationsstufen des Mangans kommt für den Nachweis auf nassem Wege hauptsächlich die niedrigste, das Manganoxydul, in betracht, da alle übrigen durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in Manganchlorür, $MnCl_2$, übergehen.

Das höchste Oxyd, in der Form von Uebermangansäure, dient wegen seiner stark färbenden Eigenschaft zur Auffindung von Spuren des Metalls. Zum Nachweis auf trockenem Wege benutzt man die Bildung der Mangansäure, welche mit Alkalien grün gefärbte Manganate bezw. Schmelzen giebt.

Aus Manganoxydullösungen fällt Kali- oder Natronlauge weisses Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$, welches an der Luft schnell braun wird unter Bildung von Manganhydroxyd, $Mn_2H_2O_4$. Die Gegenwart von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung nur theilweise. Natriumhypochlorit sowie Bromwasser führen den Niederschlag in schwarzes, wasserhaltiges Superoxyd über.

Ammoniak fällt in Lösungen, die frei von Ammoniumsalzen sind, ebenfalls Manganhydroxydul; Ammoniumsalze verhindern die Fällung durch Bildung von Doppelsalzen mit dem Mangan. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft scheidet sich aber ebenfalls nach und nach Hydroxyd aus. Aus einer mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Oxydullösung scheidet Bromwasser wasserhaltiges Superoxyd aus. In der quantitativen Analyse dient diese Reaction häufig zur Abscheidung des Mangans, z. B. um Zinklösungen von Mangan zu befreien, wobei man in der Regel zuerst Brom hinzufügt und dann mit Ammoniak alkalisch macht. Nach Klein[1]) lässt sich noch 1 Thl. Mangan in 200 000 Thln. Lösung nachweisen, wenn man dieselbe mit so viel Salmiak versetzt, dass auf Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag entsteht, und dann Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, wonach sofort die Ausscheidung von wasserhaltigem Mangansuperoxyd eintritt. Die Fällung des Superoxyds findet auch in Oxydullösungen statt, welche mit Natriumacetat versetzt sind.

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 77 (1889).

Natriumcarbonat fällt das Mangan vollständig als weisses Mangancarbonat, $MnCO_3$. Zusatz von Bromwasser und Erwärmen führt dasselbe in braunes, wasserhaltiges Superoxyd über, wobei die überstehende Lösung sich zuweilen, infolge der Bildung von Uebermangansäure, roth färbt. Nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Kochen und Zusatz von Alkohol wird die Uebermangansäure wieder reducirt.

Schwefelwasserstoff fällt neutrale und saure Lösungen nicht; auch nicht bei Anwesenheit einer organischen Säure, z. B. Essigsäure (Unterschied von Zink).

Schwefelammonium erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen fleischrothen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan, dessen Farbe aber nur zu erkennen ist, wenn die Lösung sehr rein und nicht zu verdünnt ist; in verdünnten Lösungen ist der Niederschlag gelblichweiss gefärbt. Das Schwefelmangan ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Verdünnte Säuren, auch Essigsäure, lösen es leicht auf.

Sind wenig Ammoniumsalze und ein grosser Ueberschuss von Ammoniak und Schwefelammonium zugegen, so geht der fleischfarbige, wasserhaltige Niederschlag zuweilen in grünes, wasserfreies Schwefelmangan über. Das grüne Sulfür wird immer erhalten, wenn man das Mangan vor dem Zusatz von Schwefelammonium durch Kochen mit Kaliumoxalat in Manganoxalat überführt [1]).

Ein anderes Verfahren, das grüne Sulfür mit Sicherheit zu erhalten, besteht nach Meineke [2]) darin, die kochende Lösung mit Ammoniak in grossem Ueberschuss und dann, ohne das Kochen zu unterbrechen, mit Schwefelammonium zu versetzen.

Eine empfindliche Reaction, welche auf der Bildung von phosphorsaurem Manganoxyd beruht, wird nach Campani in der Weise angestellt, dass man die Manganverbindung mit etwas syrupförmiger Phosphorsäure erhitzt, welcher man zur Oxydation von etwaigem Manganoxydul ein wenig Salpeter zusetzt. Der Rückstand erscheint, je nach der Menge des Mangans, mehr oder weniger stark violett gefärbt [3]).

Ebenso zuverlässig zur Erkennung von Spuren von Mangan ist die durch Schmelzen einer trockenen Manganverbindung mit etwas Soda und Salpeter auf dem Platinblech erhaltene grüne Schmelze von Kaliummanganat. So lange die Masse flüssig ist, ist die Farbe rein grün, die kalte, undurchsichtig gewordene Schmelze ist blaugrün. Löst man dieselbe in Wasser und säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, so erscheint die rothe Farbe des Permanganats.

Uebergiesst man Bleisuperoxyd mit Salpetersäure, giebt eine Spur einer Manganlösung hinzu und erwärmt oder kocht, so bildet sich

---

[1]) Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 319 (1877). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1888, S. 3. — [3]) Barreswill, Compt. rend. 44, 678 (1856).

Uebermangansäure, von welcher, nach dem Absetzen des Superoxyds, die Flüssigkeit schön violettroth gefärbt erscheint:

$$2\,MnSO_4 + 5\,PbO_2 + 6\,HNO_3 = H_2Mn_2O_8 + 2\,PbSO_4 + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O.$$

Die Reaction erfolgt nicht in Anwesenheit grösserer Mengen von Chloriden, weshalb chlorfreie Salpetersäure anzuwenden ist. Mit Manganchlorürlösung in Gegenwart einer grossen Menge von Bleisuperoxyd entsteht die Färbung. Fügt man eine grössere Menge Manganoxydullösung hinzu, so kann die Reaction, infolge der gegenseitigen Zersetzung zwischen Oxydulsalz und Permanganat, ausbleiben. Nach Volhard[1]) stellt man die Reaction zweckmässig in folgender Art an: etwa 10 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumen Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) und Wasser werden nach Zusatz einer starken Messerspitze Bleisuperoxyd oder Mennige in einer Probirröhre bis fast zum Sieden erhitzt, dann giebt man tropfenweise die auf Mangan zu prüfende verdünnte Flüssigkeit hinzu. Die Färbung tritt sofort ein, selbst dann, wenn die Lösung Chlormetall enthält. In dieser Weise kann man sogar bis zu 0,1 g Mangan in Uebermangansäure überführen. Es empfiehlt sich, vorher das Bleisuperoxyd oder die Mennige auf einen Gehalt an Mangan zu prüfen.

Um das Bleisuperoxyd auf einen Gehalt an Mangan zu prüfen, zersetzt man eine Probe desselben durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, zieht den Rückstand mit Wasser aus und stellt mit dieser Lösung und mit Hülfe einer neuen Menge des Superoxyds die Manganprobe in der beschriebenen Weise an. Nach Volhard giebt eine manganhaltige Mennige beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht direct eine Reaction auf Mangan, sondern erst nach Behandlung mit Reductionsmitteln.

Was nun die Unterscheidung der einzelnen Oxydationsstufen des Mangans anlangt, so ist dieselbe qualitativ nur theilweise möglich. Ob eine Lösung Oxydul oder Oxyd enthält, lässt sich durch das Verhalten gegen Alkalien erkennen, mit welchen Oxydul einen anfangs weissen, aber an der Luft braun werdenden Niederschlag erzeugt, während die Oxydfällung von vornherein braun ist.

Ist die ursprüngliche Substanz in Wasser unlöslich und entwickelt dieselbe beim Erwärmen mit Salzsäure Chlorgas, so war Manganoxyd, Oxyduloxyd oder Superoxyd vorhanden; qualitativ lassen diese Oxyde sich nicht näher neben einander erkennen. Mangansäure giebt in ihren Verbindungen mit Alkalien grüne, wenig haltbare Lösungen. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure geht die grüne Farbe in Roth über, infolge der Bildung von Permanganat:

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 362 (1879).

Die rothvioletten Lösungen der Uebermangansäure werden durch Reductionsmittel, wie Ferrosulfat, Oxalsäure, schweflige Säure, unter Bildung von Oxydul entfärbt.

Nach Riche lassen sich Manganmengen von 0,0012 mg, und sogar noch weniger, durch die Rosafärbung der Uebermangansäure erkennen, welche man erhält, wenn man durch die zu prüfende Flüssigkeit den galvanischen Strom mittelst zweier als Elektroden dienenden Platindrähte leitet.

Qualitative Trennung des Mangans.

Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe trennt man das Mangan durch Fällung der ersteren in saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff.

Eine Lösung, welche Zink und Mangan enthält, wird mit Chlorammonium und darauf mit Ammoniak bis zur Wiederlösung des eventuell entstandenen Niederschlages versetzt. Säuert man alsdann mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein, so wird nur Schwefelzink gefällt. Im ammoniakalisch gemachten Filtrate wird Mangan durch Schwefelammonium ausgeschieden. Da kleine Mengen des Metalls längere Zeit zur Bildung des Niederschlages erfordern, so ist es in allen Fällen, wo der Niederschlag zweifelhaft erscheint, besser, die Flüssigkeit auf Zusatz von etwas Soda und Salpeter zu verdampfen und den Rückstand nach Verjagen der Ammoniumsalze auf dem Platinblech zu schmelzen (s. S. 359).

Gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans.

Das Mangan kann als Oxyduloxyd, als Mangansulfat, als Mangansulfür und als Manganopyrophosphat gewogen werden.

Um das Mangan als Oxyduloxyd zu erhalten, wird dasselbe in der Regel zunächst als Mangancarbonat abgeschieden, indem man die siedende Lösung des Oxydulsalzes mit überschüssigem Natriumcarbonat, unter den bei der Zinkcarbonatfällung angegebenen Vorsichtsmaassregeln, versetzt, und den Niederschlag genau wie den des Zinksalzes auswäscht. Es bleiben indess geringe Mengen von Mangan in Lösung, welche nach Verdampfen des Filtrates in einer Platin- oder Porcellanschale und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Wasser auf einem kleinen Filter sich sammeln lassen. Die beiden Niederschläge werden sammt den Filtern im Platintiegel bei Luftzutritt stark über dem Gebläse geglüht, wobei das Mangancarbonat in Oxyduloxyd, Mn_3O_4, übergeht. Letzteres muss durch Ausziehen mit heissem Wasser von anhaftendem Alkali befreit und nochmals über dem Gebläse geglüht werden und zwar so oft, bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Der Rückstand muss sich in Salzsäure klar auflösen; ist dies nicht der

Fall, so ist das Gewicht der zurückbleibenden Kieselsäure und Thonerde (aus den Gefässen stammend) in Abzug zu bringen.

Die Zuverlässigkeit dieser früher vielfach benutzten Methode ist durch neuere Arbeiten in Zweifel gestellt worden. Während Fresenius[1]) von dem Manganoxyduloxyd, in welches sämmtliche Oxydationsstufen des Metalls beim starken Glühen an der Luft übergehen, aussagt, dass die braune Verbindung beim jedesmaligen Erhitzen dunkler wird, ohne ihr Gewicht zu ändern, ist es nach meinen Erfahrungen nicht leicht, ein constantes Gewicht zu erzielen, und letztere Beobachtung wird von Friedheim[2]) insofern bestätigt, als er fand, dass der Sauerstoffgehalt des geglühten Oxydes unter Umständen nicht der gewöhnlich angenommenen Formel Mn_3O_4 entspricht.

Zu gunsten der immerhin sehr bequemen Methode, Fällung als Carbonat und Erzielung einer wägbaren Verbindung durch Glühen, sind noch folgende Untersuchungen anzuführen.

Die durch die Fällung mit Carbonaten der fixen Alkalien bedingte Verunreinigung des Niederschlages mit Alkali, sowie die Nothwendigkeit, in Lösungen zu fällen, welche von Ammoniumsalzen frei sind oder anderenfalls so lange zu kochen, bis letztere völlig zerlegt sind, fällt weg, wenn man nach Tamm[3]) und Fresenius[4]) die Fällung mit Ammoniumcarbonat vornimmt. In diesem Falle ist die Anwesenheit von Chlorammonium der vollständigen Abscheidung durchaus nicht schädlich, obgleich unnöthiger Zusatz grosser Mengen dieses Salzes zu vermeiden ist. Nach Austin[5]) begünstigt die Gegenwart von Salmiak das klare Filtriren. Man fällt die neutrale oder schwach saure Lösung, welche Manganchlorid und Chlorammonium enthält, durch Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss, lässt den weissen Niederschlag, welcher aus Mangancarbonat (nicht dem Ammoniumdoppelsalz) besteht, an einem warmen Orte sich absetzen, filtrirt ihn durch ein dichtes, wenn nöthig doppeltes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus und bildet durch Glühen Manganoxyduloxyd.

Obschon hierbei keine fremden fixen Bestandtheile in die Lösung eingeführt werden, ist das Auswaschen des Salmiaks doch erforderlich, weil nach Fresenius[6]) Manganverbindungen, mit Salmiak geglüht, stets einen merklichen Verlust durch Verflüchtigung von Manganchlorür erleiden.

Was ferner die Ueberführung des Mangancarbonats in Oxyduloxyd anlangt, so fallen die Resultate besser aus, wenn man nach Gooch und Austin[7]) das geglühte Oxyd mit Salpetersäure befeuchtet und noch einmal glüht. Die Hauptbedingung, um beim Glühen kein höheres Oxyd zu erhalten, besteht nach den genannten Autoren darin, den

[1]) Quant. Anal., §. 78. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 690 (1899). — [3]) Chem. News 26, 37 (1872). — [4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 425 (1872). — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 272 (1898). — [6]) Loc. cit., S. 424. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 264 (1898).

Tiegel ganz von der oxydirenden Flamme umgeben zu lassen, so dass der Sauerstoffgehalt der Luft in der Nähe des glühenden Oxydes herabgemindert wird. Volhard[1]) verwandelt Manganchlorür (erhalten z. B. durch Auflösen von Schwefelmangan) direct in Oxyduloxyd, indem er die Lösung mit etwas reinem Quecksilberoxyd versetzt, abdampft und den Rückstand glüht. Das Verfahren leistet gute Dienste bei Manganniederschlägen, die theilweise am Glase festhaften und nur durch Lösen in Salzsäure entfernt werden können.

Die Bestimmung des Mangans als Manganosulfat geschieht einfach durch Verdampfen der Manganverbindung mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure im Platintiegel, Verjagen dieses Ueberschusses und schwaches Glühen des wasserfreien Mangansulfats in der weiter unten zu beschreibenden Weise. Das Verfahren ist anwendbar auf alle Oxydationsstufen des Mangans, sowie auf alle Salze desselben mit flüchtigen Säuren bei Abwesenheit von nicht flüchtigen Substanzen. Nach Fresenius[2]) verträgt das Salz schwache Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, während es durch stärkeres Glühen unter Entweichen von Sauerstoff, schwefliger Säure und Schwefeltrioxyd in Manganoxyduloxyd übergeführt wird. Gestützt auf eine Arbeit von Oesten und Rose, welch letzterer die Methode verwirft, schreibt Fresenius[3]) genaue Resultate, nach dieser Methode erhalten, nur auf Rechnung des Zufalls. Demgegenüber haben Gooch und Austin[4]), Volhard[5]), Marignac[6]), sowie auch Friedheim[7]) die Bestimmung als Sulfat sehr genau gefunden.

Man versetzt die Lösung oder die trockene Substanz, z. B. Mn_3O_4, mit überschüssiger Schwefelsäure, verdampft zuerst im Wasserbade und erhitzt das Sulfat bis zur Gewichtsconstanz. Für letztere Operation hatte Volhard einen besonderen Gasofen mit Ringbrenner empfohlen, auf welchem die Platinschale, in der die Umwandlung in Sulfat vorgenommen war, erhitzt wurde. Gooch und Austin bewirken die Umwandlung in einem Porcellantiegel, welchen sie nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade mittelst eines Ringes oder Dreiecks so in einen grösseren Porcellantiegel stellen, dass die Böden und Wandungen der Tiegel 1 cm von einander abstehen. Der äussere Tiegel kann über einer guten Bunsenflamme zur Rothgluth erhitzt werden, ohne dass man dabei Gefahr läuft, das Mangansulfat im inneren Tiegel zu überhitzen, und das Glühen darf so rasch vor sich gehen, wie es unter Vermeidung mechanischer Verluste durch Spritzen möglich ist. Nach Friedheim findet die Entwässerung des Sulfats bei 360° statt. Man kann das entwässerte Salz zur Controle mehrmals mit einem Tropfen concen-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **198**, 330 (1879). — [2]) Quant. Anal., §. 78. — [3]) Loc. cit. §. 109. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 264 (1898). — [5]) Ann. Chem. **198**, 328 (1879). — [6]) Arch. d. sciences phys. et math. [3] **10**, 193 (1888). — [7]) Zeitschr. f. anal. Chem. **38**, 687 (1899).

trirter Schwefelsäure befeuchten und wieder erhitzen. Es muss absolut weiss aussehen.

Die Fällung des Mangans als Sulfür dient häufig zu Trennungen des Metalls. Da die Gegenwart von Ammoniumsalzen die vollständige Abscheidung begünstigt, so versetzt man die Lösung, falls sie deren nicht schon enthält, mit Chlorammonium oder Ammoniumnitrat, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, erhitzt zum Kochen und fügt farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium hinzu, von welchem ein Ueberschuss nicht schädlich ist. Nach dem Absitzen wäscht man den Niederschlag durch Decantation und zuletzt auf dem Filter mit Wasser, dem man anfangs etwas Chlorammonium und Schwefelammonium, schliesslich nur letzteres zusetzt; den getrockneten Niederschlag glüht man, mit Schwefel gemengt, im Wasserstoffstrome über dem Gebläse. Das starke Glühen ist nöthig, weil sonst leicht etwas Schwefel zurückgehalten wird. Der Rückstand ist schwarzes, wasserfreies Sulfür, MnS, welches, da es im warmen Zustande sich leicht oxydirt, im Wasserstoff vollständig erkalten muss.

Handelt es sich um Trennung geringer Mengen von Mangan neben viel Kalk, z. B. bei der Analyse von Hochofenschlacken, so empfiehlt es sich, das Schwefelmangan sobald als möglich abzufiltriren, da, wie Blum[1]) gefunden hat, bei längerem Stehen aus der auf ein geringes Volumen gebrachten Lösung sich krystallinisches Calciumthiosulfat abscheidet. Schwefelammonium, namentlich älteres, enthält bekanntlich stets Ammoniumthiosulfat, dessen Menge durch Stehen bei Luftzutritt vermehrt wird.

Das nach vorstehendem Verfahren gefällte wasserhaltige Schwefelmangan besitzt die unangenehme Eigenschaft, sich nur langsam auswaschen zu lassen und auch leicht trübe Filtrate zu geben, was bei dem grünen, wasserfreien Sulfür nicht der Fall ist. Um letzteres zu erhalten, kocht man die Manganlösung einige Zeit auf Zusatz von etwas Kaliumoxalat (s. S. 359) und versetzt die heisse Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium. Zuweilen fällt ein Gemenge beider Verbindungen aus, welches sich aber bei längerem Erwärmen im Sandbade vollständig in die grüne Modification umwandelt.

Bei einer Trennung des Mangans von Kalk ist natürlich der Zusatz von Oxalat unstatthaft. Für diesen Fall hat Meineke[2]) ein anderes Verfahren, das grüne Sulfür zu erhalten, angegeben, welches darin besteht, die kochende Lösung mit einem grossen Ammoniaküberschuss und darauf, ohne das Sieden zu unterbrechen und unbekümmert um einen Niederschlag, mit Schwefelammonium zu versetzen. Letzteres kann in einzelnen Portionen oder mit einem Male im Ueberschuss geschehen. Nach geschehener Fällung wird noch einige Minuten

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 454 (1889). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 3.

gekocht und nicht eher filtrirt, als bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, was in kurzer Zeit erfolgt. Es bleiben allerdings sehr geringe Mengen von Mangan im Filtrate, welche sich auch beim längeren Stehenlassen nicht ausscheiden. Um dieselben zu gewinnen, bleibt kein anderer Weg übrig, als das Filtrat nach Verjagen des Ammoniaks mit Salzsäure anzusäuern, den Schwefel abzufiltriren und im Filtrate nach starker Einengung desselben das Mangan durch einige Tropfen Bromwasser und Ammoniak zu fällen. Besser ist es, das Filtrat vom Schwefel zur Trockne zu verdampfen, die Ammoniumsalze zu verjagen und die Fällung in der salzsauren Lösung des Rückstandes zu bewirken.

Sollte das Mangansulfür sich nicht vollkommen vom Glase abreiben lassen, so fällt man auch diese Spuren nach dem Lösen in Brom-Salzsäure mit Ammoniak.

Die Vollständigkeit der Fällung wird weder durch die Anwesenheit grosser Mengen von Salmiak, freiem Ammoniak, Ammoniumacetat und Chlornatrium, noch durch Verdünnung der Flüssigkeit beeinträchtigt.

Anstatt das Mangansulfür als solches durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome zu bestimmen, eine Operation, die schon deshalb unsicher ist, weil der Niederschlag sich schlecht vom Papier trennen lässt, ist es einfacher und genauer, dasselbe durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyduloxyd überzuführen. Hierzu genügt schon ein Maste'scher Brenner mit dreifachem Luftzuge. Festes Ammoniumcarbonat zur Zersetzung von etwa gebildetem Sulfat zuzusetzen, ist nach Meineke nicht nöthig.

Zur Bestimmung des Mangans als Manganopyrophosphat wird dasselbe, ähnlich wie Magnesium, als Ammonium-Manganophosphat gefällt. Die krystallinische Beschaffenheit dieses Niederschlages macht ihn für analytische Zwecke werthvoll.

Nach Gooch und Austin[1]), welche diese Methode eingehend geprüft haben, verfährt man am besten in folgender Weise.

Die schwach saure Lösung, die in 200 ccm nicht mehr Mangan enthalten soll, als 0,5 g Pyrophosphat entspricht, wird mit 20 g Ammoniumchlorid und 5 bis 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz versetzt und in der Kälte durch vorsichtiges Zutropfenlassen von verdünntem Ammoniak in geringem Ueberschuss gefällt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$MnCl_2 + NH_4Cl + Na_2HPO_4 = Mn(NH_4)PO_4 + 2\,NaCl + HCl.$$

Die dabei frei werdende Säure wird durch das zuzusetzende Ammoniak abgestumpft. Dann wird erhitzt, bis der Niederschlag von Ammonium-Manganphosphat seideglänzend und krystallinisch ist, und zur Abkühlung eine halbe Stunde stehen gelassen. Man filtrirt im

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 339 (1898).

Gooch-Tiegel unter Absaugen, wäscht mit kaltem (am besten schwach ammoniakalischem) Wasser aus, trocknet und glüht. Der Rückstand ist $Mn_2P_2O_7$.

Das Verfahren weicht von dem ursprünglich von Gibbs vorgeschriebenen ab. Nach diesem wurde die neutrale Lösung mit überschüssigem Natriumphosphat versetzt, der hierdurch gebildete Niederschlag von Manganphosphat, $Mn_3(PO_4)_2$, in der Flüssigkeit in Salzsäure gelöst und die siedende Lösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag von Ammonium-Manganophosphat wurde dann durch längeres Digeriren in die krystallinische Form übergeführt, gewaschen und geglüht.

Nach Fresenius[1]) ist der Niederschlag in, ca. 18000 Thle. Salmiak enthaltendem Wasser (1 : 70) löslich, und unter gewöhnlichen Arbeitsverhältnissen muss deshalb das Filtrat verdampft und der in Salzsäure gelöste Rückstand noch einmal mit Ammoniak gefällt werden, um die geringen Mengen des gelösten Mangans zu gewinnen.

Demgegenüber haben genannte Autoren gefunden, dass der Niederschlag in Chlorammonium gänzlich unlöslich ist, wenn nur ein grosser Ueberschuss von dem Fällungsmittel zugegen ist. Da nun ferner die geringe Löslichkeit des Niederschlages in Verbindung zu stehen scheint mit der unvollständigen Umwandlung des Manganphosphats in das Ammoniumdoppelsalz, diese Umwandlung aber durch reichlichen Salmiakzusatz befördert wird, so ergiebt sich, dass die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Salmiak durchaus zu empfehlen ist.

Bei dem ursprünglichen Verfahren kam es in der That vor, dass der auf dem Filter sich oft etwas röthlich färbende Niederschlag eine tiefrothe Farbe annahm, was als ein Zeichen für die unvollständige Umwandlung des Manganphosphats in das Ammoniumdoppelsalz angesehen wurde. In diesem Falle musste der Niederschlag gelöst und die Fällung wiederholt werden.

Auch geht unter den, von den Genannten festgestellten Bedingungen die Umwandlung des flockigen Mangandoppelsalzes in die krystallinische Form so schnell von statten, dass die ganze Operation, anstatt in Platingefässen, ganz gut in Glasgefässen vollzogen werden kann.

Böttger[2]) empfiehlt die Methode ebenfalls als eine bewährte und giebt derselbe die Gründe für die einzuhaltenden Bedingungen im Sinne der Ionentheorie an.

Bei der Abscheidung des Mangans als wasserhaltiges Superoxyd durch Chlor, oder bequemer durch Brom, dürfen keine freien Mineralsäuren zugegen sein. Dieselben müssen daher zum grössten Theil durch Natriumcarbonat neutralisirt werden, worauf man die Lösung durch genügenden Zusatz von Natriumacetat in eine essigsaure verwandelt. Man erhitzt nahe zum Sieden und fügt eine Lösung

---

[1]) Quant. Anal., §. 109. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 1019 (1900).

von Brom in Bromkalium hinzu, bis die über dem dunkelbraunen bis schwarzen Niederschlage (meist ein Gemenge von höheren Oxyden) stehende Flüssigkeit durch ferneren Zusatz nicht mehr getrübt wird. Ist die Flüssigkeit infolge Bildung von Uebermangansäure roth gefärbt, ein Zeichen, dass die Oxydation vollständig war, so genügt der Zusatz einiger Tropfen Alkohol, um das gelöste Mangan wieder als Superoxyd auszuscheiden. Die Fällung durch Brom wird auch in ammoniakalischer Lösung ausgeführt (s. Trennung von Eisen und Mangan bei Eisen).

Die Fällung des Mangans als wasserhaltiges höheres Oxyd durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd wurde 1877 von Rosenthal vorgeschlagen und von Carnot[1]) sowie von Jannasch[2]) als Trennungsmethode ausgebildet. Eine kritische Prüfung derselben hat Friedheim[3]) zu der Ueberzeugung geführt, dass das Reagens nicht unter allen Umständen zur quantitativen Fällung und noch weniger als Trennungsmittel des Mangans verwendet werden kann.

Sehr genaue Resultate erhielt Friedheim, als er eine reine Manganchlorürlösung mit einigen Cubikcentimetern 3- bis 4 proc. Wasserstoffsuperoxyd und einem geringen Ueberschuss von Ammoniak in der Siedehitze fällte, den Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaction, mittelst Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure vom Filter in einen gewogenen Platintiegel hineinlöste und in der S. 363 angegebenen Weise in Mangansulfat verwandelte.

Wurden aber der Manganchlorürlösung Ammoniumsalze hinzugefügt, so zeigte es sich, dass mit steigender Menge derselben die Fällung immer unvollständiger, und bei sehr starkem Zusatz (50 bis 60 Mol. Ammoniumsalz auf 1 Mol. Mangansalz) sogar vollständig verhindert wurde. Demnach eignet sich die Methode auch nicht zur Fällung von stark sauren Lösungen.

Bezüglich der Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlages stellte Friedheim fest, dass dieselbe nicht, wie Carnot[4]) angiebt, der Formel Mn_6O_{11} entspricht, sondern sich mit steigendem Ammoniumgehalt dem Werthe MnO_2 nähert. Jannasch nennt den Niederschlag Manganhyperoxydhydrat.

In sehr saurer Lösung wird Mangansuperoxyd gefällt, wenn man die stark salpetersaure Lösung des Oxyduls nach und nach mit festem Kaliumchlorat versetzt, so lange, bis das Ausbleiben des grünlichgelben Chlorperoxydgases das Ende der Oxydation anzeigt. Diese Methode der Manganabscheidung benutzt Hampe zu einer volumetrischen Bestimmung des Mangans (s. unter Eisen), während Stahl dieselbe zur Entfernung des Mangans aus Lösungen anwendet, in

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] 1, 275 (1889) und Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 337 (1890). — [2]) Prakt. Leitf. f. d. Gewichtsanal. 1897. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 681 (1899). — [4]) Loc. cit.

welchen Zink oder Kupfer volumetrisch mit Natriumsulfid bestimmt werden soll. Zu diesem Zwecke wird die Lösung nach beendeter Oxydation aufgekocht, etwas mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht. Das abfiltrirte Mangansuperoxyd wird gelöst und die Fällung wiederholt [1]).

Elektrolytische Bestimmung des Mangans.

Die quantitative Abscheidung des Mangans durch den Strom erfolgt, wie diejenige des Bleies, als Superoxyd an der Anode. Während jedoch bei Blei die Abscheidung in salpetersaurer Lösung stattfindet, wirken starke Mineralsäuren überhaupt der Fällung des Mangans entgegen. Am besten bewährt sich von organischen Säuren die Essigsäure. Demgemäss ist auch von den Mangansalzen das Acetat die geeignetste Form für den Elektrolyten. Liegt ein anderes Salz vor, so fällt man das Mangan durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd aus und bringt das abfiltrirte Mangansuperoxyd mit Hülfe von 5 ccm Essigsäure, 5 ccm 3- bis 4 proc. Wasserstoffsuperoxyd und 25 ccm Wasser in Lösung. Dies ist besonders erforderlich, wenn das Mangan in der Form von Chlorid vorhanden ist, oder wenn die Lösung andere Chloride enthält. Uebermangansaure Salze werden vorher zu Oxydulsalzen reducirt.

In essigsaurer Lösung können, selbst auf mattirten Schalen, nur Mengen von ca. 0,08 g Mangan in der Form von Superoxyd niedergeschlagen werden.

Nach den in meinem Laboratorium von Engels angestellten Versuchen gelingt es indess, Mengen bis 0,25 g abzuscheiden, wenn man zu dem Elektrolyten Chromalaun hinzufügt. Eine, dieses Gewicht von Mangan als Sulfat enthaltende Lösung wird mit 10 g Ammoniumacetat und 1,5 bis 2 g Chromalaun versetzt, auf 125 ccm gebracht und mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}6$ bis 1 Amp., bei einer Elektrodenspannung von 2,8 bis 4 Volt elektrolysirt. Zum festen Haften des Niederschlages ist eine Temperatur von 80^0 unbedingt erforderlich. Die Fällung dauert etwa dreiviertel Stunden. Die Flüssigkeit wird alsdann ausgegossen und die Schale mit Wasser gewaschen (s. weiter unten). Da die Abscheidung des Superoxyds bei 80^0 schon bei ca. 1 Volt Spannung vor sich geht, so kann, wenn es auf die Zeit nicht ankommt, mit sehr geringen elektromotorischen Kräften gearbeitet werden. Unter 1,8 Volt Spannung dauert die Fällung vier bis fünf Stunden.

Lösungen von Permanganat müssen zuerst zu Manganoxydullösungen reducirt werden. Nach Engels versetzt man die Lösung mit 5 ccm Essigsäure (1 : 2) und so viel Wasserstoffsuperoxyd, bis die-

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **48**, 341 (1889) u. **49**, 5 (1890).

selbe farblos ist, und zerstört den Ueberschuss des letzteren, welcher der Abscheidung nachtheilig ist, durch Zusatz von wenig Chromsäure (0,3 bis 0,5 g).

Aehnlich wie Chromalaun wirkt Alkohol, welchen man zusetzt, wenn durch erstere Substanz Niederschläge in der Lösung erzeugt würden (z. B. bei Gegenwart von Silber). Doch ist dem Chromalaun in allen anderen Fällen der Vorzug zu geben[1]).

Was die Wägung des Niederschlages betrifft, so haben die Versuche ergeben, dass man das wasserhaltige Superoxyd am besten durch Glühen in Oxyduloxyd, Mn_3O_4, überführt, da durch das Entwässern des Superoxyds bei 180° der Rückstand so hygroskopisch wird, dass er während des Wägens an Gewicht zunimmt. Die Umwandlung durch Glühen über dem Gebläse ist in wenigen Minuten vollständig, was daran zu erkennen ist, dass der Ueberzug an allen Stellen eine gleichmässig rothbraune Farbe annimmt. Eine Wiederholung des Glühens zur Controle der Gewichtsconstanz ist nicht erforderlich; doch empfiehlt es sich, den geglühten Niederschlag mit warmem Wasser zu behandeln, um geringe Mengen von Chromsäure, die von dem porösen Superoxyd festgehalten werden, auszuwaschen, was ohne Gefahr für das Haften des Niederschlages geschehen kann. Nach einem ganz kurzen Glühen ist die Schale alsdann für die Wägung bereit. Als Tara muss man das Gewicht der Schale nach dem Entfernen des Niederschlages in Rechnung bringen, weil gefunden wurde, dass die Schale während der Elektrolyse, nicht, wie Kaeppel[2]) annimmt, durch das Glühen, um ca. 1 mg abnimmt.

Um die Rolle, welche das Chromoxydsalz oder der Alkohol bei der Abscheidung des Mangansuperoxyds spielen, aufzuklären, hat Engels die Wirkung des Sauerstoffs bei dem Process studirt und zunächst gefunden, dass eine Sauerstoffabscheidung an der Anode nothwendig ist, um dem Niederschlage die poröse, pulverförmige Beschaffenheit zu verleihen, welche das Haften am Platin bedingt. Abscheidungen von Mangansuperoxyd unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers, wobei also keine Sauerstoffentwickelung möglich ist, ergaben spröde Niederschläge, die beim Erhitzen von der Schale abspringen. Engels schreibt dem an der Anode, zugleich mit dem Mangansuperoxyd auftretenden Sauerstoff eine reducirende Wirkung zu, wodurch das spröde Superoxyd theilweise zu Manganoxyd reducirt, hierbei gelockert und dadurch in ein feines, fest in einander gefügtes Pulver verwandelt wird. Die Wirkung des Chromoxyds ist nun eine zweifache; einmal unterstützt dasselbe die Wirkung des nascirenden Sauerstoffs, indem es, unter Oxydation zu Chromsäure, die Reduction des Mangansuperoxyds befördert, dann aber mässigt es die Einwirkung

---

[1]) Classen, Quant. Anal. durch Elektrolyse, 4. Aufl. (1897). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 269 (1898).

des nascirenden Sauerstoffs, indem es durch einen Theil desselben zu Chromsäure oxydirt wird.

Alkohol wirkt in ähnlicher Weise, aber nur einseitig, dadurch, dass er, unter Oxydation zu Aldehyd, die reducirende Wirkung des nascirenden Sauerstoffs zum Theil vom Mangansuperoxyd ablenkt und so die Gasentwickelung mässigt.

Engels[1]) hat durch jodometrische Untersuchung des abgeschiedenen Manganniederschlages nachgewiesen, dass derselbe kein reines Superoxyd oder Hydrat desselben, sondern je nach der Temperatur, Stromstärke und Menge der Reagentien, mit Oxyd vermengt ist. Hieraus folgt, dass es auf alle Fälle sicherer ist, den Niederschlag durch Glühen in die bestimmte Form des Oxyduloxyds überzuführen.

Von der Thatsache ausgehend, dass die Abscheidung des Mangans an der Anode am besten in Gegenwart von Essigsäure vor sich geht, und unter Annahme der von Engels hervorgehobenen günstigen Wirkung des Sauerstoffs, hat Kaeppel[2]) Versuche mit Körpern angestellt, welche während der Elektrolyse vor ihrer völligen Zerlegung vorübergehend zu Essigsäure umgebildet werden, und wobei durch Sauerstoffentwickelung eine ähnliche Einwirkung auf den Niederschlag stattfinden muss, wie bei der obigen Methode. Hierbei fand er, dass auf Zusatz von Aceton grössere Mengen, bis zu 1,6 g, Mangansuperoxyd fest haftend auf der mattirten Platinschale abgeschieden werden konnten. Der Genannte wandte Lösungen, vorzugsweise von Mangansulfat, an, welche in 150 ccm so viel von diesem Salz enthielten, als 0,15 bis 1,6 g Mangansuperoxyd ($Mn O_2$) entspricht. Dieselben wurden, je nach der Menge von Salz, mit 1,5 bis 10 ccm Aceton versetzt und bei 50 bis 60° in 2 bis 5½ Stunden vollständig zersetzt. Ueber die Stromverhältnisse giebt Kaeppel, abweichend von der heute üblichen, genauen Bezeichnungsweise, nach welcher dieselben durch Elektrodenspannung und Stromdichte ausgedrückt werden, an, dass er als Stromquelle Accumulatoren und Cupronelemente mit einer Stromspannung von 4 bis 4,25 Volt und einer Stärke von 0,7 bis 1,2 Amp. benutzte, Angaben, welche zur Wiederholung der Versuche ungeeignet sind[3]). Als Kathode dienten zwei in die Flüssigkeit gehängte Platinplatten, anstatt der Scheibenelektrode.

Die Erklärung für die Thatsache, dass unter Anwendung von Aceton so erheblich grössere Mengen Mangan fest haftend niedergeschlagen werden können, als bei Gegenwart von freier Essigsäure, glaubt Kaeppel auf die wechselnden Vorgänge der Oxydation des Acetons zu Essigsäure und vielleicht Ameisensäure und deren Zerlegung zurückführen zu sollen, und ferner darauf, dass infolge dieser

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 416 (1895) und 3, 306 (1896). — [2]) Loc. cit. — [3]) Die Ausführung der Kaeppel'schen Methode im hiesigen Laboratorium hat bislang zu keinem befriedigenden Ergebnisse geführt.

Vorgänge freie Säure nur in minimalen Mengen und nur zeitweise vorhanden sein dürfte.

Maassanalytische Bestimmung des Mangans.

Guyard[1]) hatte die Reaction, nach welcher Manganoxydul und Uebermangansäure in der Weise auf einander einwirken, dass das Mangan aus beiden Verbindungen sich in der Form von Superoxyd abscheidet, zur Grundlage eines Titrirverfahrens gemacht.

Wenn man eine neutrale, oder fast neutrale, sehr verdünnte, zum Sieden erhitzte Oxydullösung mit titrirter Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung versetzt, so soll nach Guyard der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$3\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 = K_2SO_4 + 2\,SO_3 + (MnO)_3Mn_2O_7.$$

Der letztere Körper soll als wasserhaltige Verbindung, MnO_2, H_2O, ausfallen. Bei einer Prüfung der Methode fand Volhard[2]), dass dieselbe ungenaue Resultate liefert, weil das Superoxyd, je nach den Umständen, wechselnde Mengen von Manganoxydul enthält, welches in der unlöslichen Form nur sehr langsam durch ferner zugesetztes Permanganat oxydirt wird, so dass die Endreaction ungenau ist. Stellt man die Reaction in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung an, so wird die Endreaction dadurch nicht entschiedener.

Ganz anders gestaltet sich der Vorgang, wenn die Lösung andere, nicht oxydirbare Metalloxyde enthält. Setzt man z. B. etwas Calcium-, Magnesium-, Baryum- oder Zinksalz hinzu, so tritt beim Titriren der erwärmten Flüssigkeit die Farbe der Uebermangansäure zuletzt deutlich hervor und bleibt tagelang, auch bei anhaltendem Schütteln oder bei längerer Digestion in gelinder Wärme, bestehen. Das verbrauchte Permanganat entspricht ganz genau dem nach dem Schema

$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$$

berechneten Werthe. Es ist dabei gleichgültig, ob die Lösung neutral oder angesäuert war.

Die Erklärung für dieses verschiedene Verhalten ergiebt sich aus der Natur des Mangansuperoxyds, welches bekanntlich sich wie eine Säure verhält, indem es sich, wenn auch nicht in constanten Verhältnissen, mit Metalloxyden zu Salzen zu verbinden vermag. Bildet sich nun das Superoxyd in einer Lösung, welche kein anderes Oxyd als Manganoxydul enthält, so verbindet es sich mit einem Theil des letzteren und entzieht diesen somit, wie oben erwähnt, der oxydirenden Wirkung des Permanganats. Da das mit dem Superoxyd verbundene Manganoxydul sich nur durch wiederholtes Auskochen mit 10 proc. Sal-

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [2] 1, 88 (1863). — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 198, 318 (1879).

petersäure in Lösung bringen lässt, so kann durch Ansäuern der Flüssigkeit das Mitfallen von Oxydul nicht verhindert werden.

Ist aber noch ein anderes Metallsalz in Lösung, so verbindet sich das Superoxyd mit dessen Oxyd, und das in Lösung bleibende Manganoxydul wird vollständig durch die Uebermangansäure nach obiger Formel oxydirt.

In diesem Zusatz eines Metallsalzes (Zinksulfat) besteht nun die Modification der Methode, wodurch Volhard dieselbe zur einfachsten und genauesten aller Manganbestimmungen gemacht hat.

Zur Ausführung der Methode verfährt man in folgender Weise. Die Lösung des Mangans, welche keine oder nur geringe Mengen von Eisen enthält, wird in einer langhalsigen Kochflasche mit etwa 1 g Zinkvitriol versetzt und so weit verdünnt, dass 100 ccm nicht über $^1/_4$ g Mangan enthalten. Eine neutrale Lösung wird mit 2 bis 3 Tropfen reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) angesäuert, eine saure Lösung wird zuerst mit reinem Natriumcarbonat bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages neutralisirt, und dann mit 3 bis 4 Tropfen der Säure versetzt. Man erhitzt zum Kochen und lässt die titrirte Permanganatlösung zufliessen, während man durch starkes Schütteln das Zusammenballen des Niederschlages befördert. Man darf die Permanganatlösung rasch und sofort bis zur Röthung zusetzen, da die Färbung durch Bewegen mehrmals verschwindet. Sollten in der Flüssigkeit feine rothbraune Flöckchen suspendirt bleiben, so dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht vollständig klar und durchsichtig wird, so erwärmt man den Kolben einige Minuten lang gelinde, wobei die Flocken compacter werden und alsdann beim Umschwenken das Suspendirte mitreissen.

Sobald man die nöthige Uebung im schnellen Zusetzen des Permanganats erlangt hat, wird dieses Erwärmen unnöthig. Nur gegen Ende, wenn die Farbe des Permanganats langsamer verschwindet, muss man sich etwas Zeit lassen, um recht genaue Bestimmungen zu erlangen; man schüttelt öfters und lässt wieder absetzen. Zuletzt muss die Flüssigkeit deutlich rosa gefärbt sein und auch nach wiederholtem Durchschütteln rosa bleiben. Man braucht daher für eine Titrirung immerhin etwa 12 bis 15 Minuten, kann jedoch unter Benutzung mehrerer Büretten eine Anzahl Bestimmungen gleichzeitig in Arbeit nehmen.

Eine verdünnte Lösung des anzuwendenden Zinkvitriols darf, mit 1 Tropfen Permanganat versetzt, beim Kochen die Farbe nicht verlieren. Man kann sich schnell eine brauchbare Lösung von annähernd bekanntem Gehalte bereiten, indem man eine abgewogene Menge Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und mit einem Ueberschuss von ausgeglühtem Zinkweiss sättigt.

Was den Zusatz der Salpetersäure vor der Titrirung betrifft, so ist derselbe für die Operation als solche nicht absolut erforderlich.

Wenn die Materialien, namentlich das Wasser, rein und von organischen Substanzen vollkommen frei sind, so ist es gleichgültig, ob das Mangan in neutraler oder angesäuerter Lösung gefällt wird. In neutralen Lösungen wird aber die Titrirung schon durch minimale Mengen von organischen Substanzen unmöglich gemacht, indem diese das Zusammenballen des gebildeten Superoxyds und die Klärung der Flüssigkeit verhindern. Permanganatlösungen zum Beispiel, welche durch Reduction mit Salzsäure und Alkohol, Verdampfen und Wiederlösen in Oxydullösungen verwandelt wurden, oder Lösungen, die durch Papier filtrirt sind, enthalten genügend organische Substanz, um die Titrirung in neutraler Flüssigkeit zu erschweren. Das Ansäuern mit Salpetersäure (Schwefelsäure verzögert die Superoxydbildung viel mehr) macht das Verfahren von solchen kleinen Zufälligkeiten unabhängig, und die Fällung des Mangans erfolgt aus nur eben angesäuerten Lösungen in der Wärme fast ebenso rasch, wie aus neutralen.

Da salzsaure Lösungen sich durch Permanganat in der Wärme nicht titriren lassen und auch die Gegenwart von Chloriden, wenn der Gehalt an Chlor mehr als $^1/_2$ g im Liter beträgt, die Endreaction unsicher machen, so verdampft man in solchen Fällen am besten mit Schwefelsäure. Kleine Mengen Chlormetall schaden durchaus nicht. (Vergl. übrigens S. 377 und „Analyse von Eisen und Stahl“ bei Eisen.)

Titrirung des Mangans bei Gegenwart von Eisen.

Von den das Mangan gewöhnlich begleitenden anderen Metallen übt nur das Eisen, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, einen nachtheiligen Einfluss auf die Bestimmung aus. In neutralen Mangansalzen verhindern schon geringe Mengen von Eisenoxydsalz das Absetzen des Superoxyds, grössere Mengen dessen Bildung überhaupt. In der angesäuerten Lösung verhindern grössere Mengen Eisenoxyd ebenfalls die Bildung von Superoxyd, kleinere Mengen sind unschädlich.

Das Eisen muss also vorher entfernt werden, was durch die von Volhard angegebene Fällung mittelst Zinkoxyd in sehr einfacher Weise geschieht.

Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Zinkoxyd im Ueberschuss, so fällt das Eisenoxyd sofort, und bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nieder. Der Niederschlag, welcher sich gut absetzt, ist etwas heller gefärbt als Eisenhydroxyd und enthält Zinkoxyd in chemischer Bindung. Das Eisenhydroxyd verhält sich hier offenbar in ähnlicher Weise gegen das Zinkoxyd, wie das Mangansuperoxyd (S. 371), so dass der Niederschlag in einer manganhaltigen Lösung gänzlich frei von Mangan ausfällt.

Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist milchig getrübt, läuft aber rasch und klar durchs Filter und enthält keine Spur

Eisen, falls alles Eisen als Oxyd vorhanden war. Das Eisen muss also vorher oxydirt werden. War bei dieser Operation Salzsäure gebraucht worden, so muss dieselbe, wie vorhin angegeben (S. 373), durch Schwefelsäure ausgetrieben werden. Man neutralisirt in einem Literkolben die Hauptmenge der Säure mit Natriumcarbonat oder (manganfreiem!) Natriumhydroxyd und giebt in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd[1]) hinzu, bis alles Eisen gefällt ist. Letzteres ist der Fall, wenn die von basischem Eisenoxydsalz dunkel gefärbte Lösung plötzlich gerinnt und über dem Niederschlage milchig wird. Nicht allzu saure Lösungen können durch Zinkoxyd neutralisirt werden. (Vergl. übrigens „Analyse von Eisen und Stahl" bei Eisen.)

Nach geschehener Fällung füllt man bis zur Marke mit Wasser, mischt, lässt einige Minuten absetzen und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 200 ccm des Filtrats werden dann, nach dem Versetzen mit 2 bis 4 Tropfen Salpetersäure, in der oben angegebenen Weise titrirt; die Operation kann zur Controle mit neuen Mengen des Filtrats mehrere Male wiederholt werden. Wenn nicht allzu viel Eisen vorhanden ist, so kann man auch, ohne zu filtriren, einige Minuten nach der Fällung die Proben mit der Pipette herausheben; die weissliche Trübung der Lösung stört die Endreaction nicht. Der durch Vernachlässigung des Volumens des Eisenoxyd-Zinkoxydniederschlages entstehende Fehler, durch welchen das Resultat zu hoch erscheinen muss, ist in allen Fällen verschwindend klein.

Der Berechnung liegen folgende Verhältnisse zu Grunde.

Titrirt man mit einer zur Eisenbestimmung eingestellten Permanganatlösung, und entspricht 1 ccm Permanganat a g Eisen, so ergiebt sich aus den Gleichungen:

$$Mn_2O_7 + 10\,FeO = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$$
$$Mn_2O_7 + 3\,MnO = 5\,MnO_2,$$

nach welchen 10 Atome Eisen 3 Atomen Mangan entsprechen, das Verhältniss 10 Fe : 3 Mn oder 558,8 : 164,79 = $a : x$, und hieraus der Factor für Mangan, $x = a\,\frac{164,79}{558,8}$; mit anderen Worten, es entspricht 1 ccm Permanganat a . 0,2949 g Mn.

[1]) Man glüht käufliches Zinkweiss, um es von organischen Stoffen zu befreien, im offenen hessischen Tiegel, unter häufigem Umrühren stark und anhaltend, reibt es dann mit Wasser an und schlämmt das zarte Pulver von den schweren Zinkkörnern ab. Eine Probe vom untersten Theile des wieder abgesetzten Schlammes prüft man auf etwaigen Gehalt an feineren Metallkörnern durch Auflösen in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure, die mit einem Tropfen Permanganatlösung gefärbt ist. Die Färbung darf nicht verschwinden, auch nicht in der Wärme. Das Oxyd wird, mit Wasser angerührt, zum Gebrauch vorräthig gehalten.

Ausführung der Mangantitrirung mit Permanganat.

1. Bereitung der Lösung. Von einer frisch bereiteten Lösung, welche 3,83 g chemisch reines Kaliumpermanganat im Liter enthält, würde 1 ccm genau 2 mg Mangan anzeigen, wie sich aus der Gleichung

$$(1)\quad 2\,KMnO_4 + 3\,MnSO_4 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$$

berechnen lässt.

Da aber die Bedingungen der absoluten Haltbarkeit der Lösung — reines Salz, Gefässe und Wasser, welche frei von organischer Substanz sind, Aufbewahrung bei Luftabschluss — nur schwer zu erfüllen sind, so bereitet man besser einen grösseren Vorrath, von welchem man nach Bedarf kleinere Mengen abnimmt, deren Titer bestimmt wird.

Man löst 38,5 g der Krystalle in etwa 2 Liter heissem Wasser und giesst die Lösung in eine mit Marke versehene 10-Literflasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen, füllt bis zur Marke, schüttelt um und lässt die Flasche an einem dunkeln Orte stehen. Nach etwa acht Tagen wird sich ein Bodensatz von Superoxyd gebildet haben, den man beim Abfüllen der Flüssigkeit in eine ca. 1 Liter fassende Spritzflasche nicht aufrührt. Die Spritzflasche, welche zum Füllen der Büretten dient, besitzt eine weite Ausflussöffnung und ist mit dunklem Papier umhüllt. Vor dem Füllen derselben werden Flasche und Spritzrohr mehrmals mit der Lösung umgespült.

2. Titerstellung. Volhard benutzt zur Titerstellung des Permanganats die jodometrische Methode.

Lässt man Permanganatlösung in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Jodkalium eintropfen, so wird Jod in Freiheit gesetzt, welches, unter der Voraussetzung eines genügenden Ueberschusses an Jodkalium, in letzterem gelöst bleibt:

$$(2)\quad 2\,KMnO_4 + 10\,KJ + 16\,HCl = 2\,MnCl_2 + 12\,KCl + 10\,J + 8\,H_2O.$$

Die Menge des Permanganats berechnet sich also aus der Menge des freien Jods, welche mit Thiosulfat gemessen wird, und zwar nimmt man das freie Jod durch einen Ueberschuss einer titrirten Thiosulfatlösung weg und bestimmt diesen Ueberschuss durch eine Jodlösung, von welcher 10 ccm einem Cubikcentimeter Thiosulfat entsprechen. Die der Thiosulfatlösung zu gebende Stärke berechnet man in folgender Weise, unter der Voraussetzung, dass 1 ccm derselben 1 ccm Permanganat (oder 2 mg Mangan) äquivalent sein soll. Zunächst ergiebt sich aus der Gleichung (2) die Menge Jod, welche 1 ccm der Permanganatlösung abscheidet, nach der Proportion

$$2\,KMnO_4 : 10\,J \text{ oder } 315{,}6 : 1265{,}4 = 0{,}00383 : x,$$

woraus

$$x = 0{,}015356 \text{ g Jod.}$$

Und da ferner nach der Gleichung:

(3) $$2\,J + 2\,Na_2S_2O_3,\ 5\,H_2O = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

126,54 Jod 245,82 Thiosulfat erfordern, so giebt die Proportion

$$126{,}54 : 245{,}82 = 0{,}015356 : x, \text{ den Werth von } x = 0{,}02983,$$

d. h. 1 Liter Thiosulfat muss 29,83 g krystallisirtes Natriumthiosulfat enthalten, damit die Permanganat- und die Thiosulfatlösung äquivalent sind. Die Jodlösung, von welcher 10 ccm einem Cubikcentimeter Thiosulfat entsprechen sollen, muss nach vorstehenden Zahlen 0,0015356 g Jod im Cubikcentimeter, oder 1,5356 g im Liter enthalten. Man löst diese Menge mit Hülfe von etwa 3,5 g Jodkalium und füllt zum Liter auf.

Wären nun Thiosulfat- und Jodlösung mit reinen Substanzen bereitet und behielten die Lösungen ihren Titer unverändert, so geschähe die Titerstellung des Permanganats einfach in folgender Weise.

Man versetzt etwa 10 ccm einer Jodkaliumlösung (mit ca. 0,55 g jodatfreiem Jodkalium) mit 4 bis 5 ccm reiner, chlorfreier Salzsäure, verdünnt mit 150 bis 200 ccm Wasser und giebt unter Umrühren 20 ccm Permanganat zu. Danach lässt man so viel der Thiosulfatlösung zufliessen, bis die braune Jodfarbe in schwaches Hellgelb übergegangen ist. Dann wird Stärkelösung zugegeben und wieder Thiosulfat, bis die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, und der kleine Ueberschuss an Thiosulfat mit der Jodlösung zurücktitrirt. Gesetzt, es wären a ccm Thiosulfat und b ccm Jodlösung verbraucht worden, so hätte das durch die 20 ccm Permanganat ausgeschiedene Jod $\left(a - \frac{b}{10}\right)$ ccm Thiosulfat verbraucht und diese Zahl wäre gleich 20, wenn das Permanganat genau die beabsichtigte Stärke, 1 ccm = 2 mg Mangan, hätte. Da letzteres im allgemeinen nicht der Fall sein wird, so ergiebt sich der Factor für das Permanganat aus der Proportion

$$20 : \left(a - \frac{b}{10}\right) = 1 : x,$$

d. h. 1 ccm Permanganat entspricht $\dfrac{\left(a - \frac{b}{10}\right)}{20}$ 2 mg Mangan.

Nun sind aber Thiosulfat- und Jodlösung ebenfalls veränderliche Lösungen, deren Titer von Zeit zu Zeit von neuem festgestellt werden müssen. Hierzu dient eine Lösung von Kaliumdichromat, erhalten durch Auflösen von 5,944 g reinem Salz zu 1 Liter. Letztere Zahl leitet sich aus folgender Rechnung ab. Kaliumdichromat scheidet aus saurer Jodkaliumlösung Jod ab, nach der Gleichung:

(4) $$K_2Cr_2O_7 + 6\,KJ + 7\,H_2SO_4 = 6\,J + 4\,K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O.$$

Sollen sämmtliche Lösungen äquivalent sein, in der Weise, dass 1 ccm derselben 2 mg Mangan entspricht, so muss 1 ccm Kaliumdi-

chromat so viel Jod ausscheiden wie 1 ccm Kaliumpermanganat. Von letzterem scheidet, wie oben berechnet, 1 ccm 0,015356 g Jod aus. Aus der Gleichung (4) ergiebt sich somit die Proportion:

$$6\,J : 1\,K_2Cr_2O_7 \text{ oder } 762 : 295{,}2 = 0{,}015356 : x,$$

woraus $x = 0{,}005944$, d. h. 1 Liter Kaliumdichromat muss 5,944 g Salz enthalten.

Mit Hülfe dieser als Urflüssigkeit für das ganze Verfahren dienenden Lösung stellt man den Titer der Thiosulfatlösung, indem man 20 ccm der Chromatlösung in etwa 10 ccm der angesäuerten Jodkaliumlösung (S. 376) einfliessen lässt und dabei genau so verfährt, wie dort für die Titrirung des Permanganats angegeben wurde.

Die Jodlösung, mit welcher der Ueberschuss an Thiosulfat zurückgemessen wird, stellt man, wenn man die Rechnung nicht noch complicirter machen will, am besten so ein, dass 10 ccm derselben genau 1 ccm Thiosulfat entsprechen.

Bezeichnet c das Volumen des verbrauchten Thiosulfats, d das Volumen der Jodlösung, so wurden $\left(c - \frac{d}{10}\right)$ ccm Thiosulfat zum Oxydiren des durch 20 ccm Chromat abgeschiedenen Jods verbraucht. Diese Zahl wäre gleich 20, wenn das Thiosulfat genau dem Chromat äquivalent wäre. Da dieses in der Regel nicht der Fall ist, so berechnet man aus der Proportion:

$$\left(c - \frac{d}{10}\right) : 20 = 1 : k, \text{ den Factor } k = \frac{20}{c - \frac{d}{10}},$$

womit jede Zahl von Cubikcentimetern der Thiosulfatlösung zu multipliciren ist, um sie der Chromatlösung äquivalent zu machen.

In dem S. 376 bei der Titerstellung der Permanganatlösung gefundenen Werthe ist also auch das Volumen des Thiosulfats $\left(a - \frac{b}{10}\right)$ mit k zu multipliciren, wodurch der wahre Titer des Permanganats gefunden wird als:

$$1 \text{ ccm} = \frac{\left(a - \frac{b}{10}\right)k}{20}\ 2 \text{ mg Mangan.}$$

Modification der Volhard'schen Methode nach Meineke[1]).

Meineke hat bei der Prüfung der vorstehenden Methode zunächst gefunden, dass die S. 373 von Volhard aufgestellte Bedingung, einen Maximalgehalt von 0,5 g Chlor im Liter nicht zu überschreiten, nicht

---

[1]) Rep. d. anal. Chem. 3, 337 (1883) u. 5, 1 (1885).

so ängstlich eingehalten zu werden braucht. Er versetzte Manganchlorür- sowohl wie Mangansulfatlösungen mit verschiedenen Mengen Salzsäure, neutralisirte mit Zinkoxyd, filtrirte und hatte danach Lösungen von 250 ccm mit ca. 0,15 g Mangan. Die Lösungen wurden auf Zusatz von 30 g Zinksulfat und 2 Tropfen Salpetersäure mit Kaliumpermanganat titrirt. Es zeigte sich, dass bei den Manganchlorürlösungen ein um 1 mg zu hohes Resultat erst bei einem Chlorgehalt von 14 g im Liter erhalten wurde. Unterhalb dieses Gehaltes waren die Resultate in chlorarmer und chlorreicher Lösung fast dieselben. Bei der Mangansulfatlösung ergaben die chlorhaltigen Proben sogar genauere Resultate als die chlorfreien.

Dieses Resultat ist für Laboratorien, in welchen zahlreiche Manganbestimmungen gemacht werden, von grosser Bedeutung, da demzufolge das zeitraubende Abrauchen der Salzsäure mittelst Schwefelsäure erspart werden kann.

Bezüglich des Zusatzes von Zinkvitriol, der nach Volhard 1 g betragen soll (S. 372), giebt Meineke abweichende Angaben. Volhard erwähnt in seiner Originalabhandlung nicht, dass die Zinkmenge in irgend einem Verhältniss zum Manganoxydul stehen soll. Bei der auf S. 326 in Liebig's Annalen erwähnten Titrirung enthielt die Lösung 1 g Zinkvitriol auf ca. 0,03 g Mangan. S. 350 der erwähnten Arbeit wird nur vorgeschrieben, dass 100 ccm der Manganlösung nicht mehr als 0,25 g Mangan enthalten sollen; der Zinkzusatz wird hier ebenfalls zu 1 g Zinkvitriol angegeben. Bei eisenhaltigen Proben, wie S. 353, wo eine unbestimmte Menge Säure durch Zinkoxyd neutralisirt wird, ist über das Verhältniss von Zink zu Mangan ebenfalls keine Bestimmung getroffen. Volhard scheint demnach die erwähnte Menge Zink unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen für ausreichend zu halten.

Meineke hat nun den Einfluss, den die Gegenwart verschiedener Zinkmengen auf das Resultat ausübt, experimentell untersucht. Es wurden Mangansulfatlösungen nach vorheriger Neutralisation einer geringen Menge freier Säure mittelst Zinkoxyds, mit verschieden grossen Mengen Zinksulfat versetzt und titrirt, wobei sich ergab, dass die gefundenen Mangangehalte der Wahrheit am nächsten kamen, wenn auf 0,17 bis 0,18 g Mangan (in 50 ccm) 25 bis 30 g Zinksulfat (also wasserfreies) zugesetzt wurden; bei geringerem Zinkgehalt waren auch die gefundenen Mangangehalte niedriger.

Einwendungen gegen das Volhard'sche Verfahren leitet Meineke ferner aus dem folgenden, von ihm beobachteten Verhalten des Manganniederschlages her. Trotz der Anwesenheit des Zinks in der Lösung enthält der Niederschlag zu Beginn der Titrirung, neben Mangansuperoxyd, Manganoxydul, dessen Menge in dem Maasse abnimmt, als die Fällung durch fortgesetzten Zusatz von Permanganat fortschreitet, was im Zusammenhang mit der hierbei stattfindenden

Zunahme des Säuregehaltes der Lösung zu stehen scheint (s. die Gleichung S. 371). Erscheint die Flüssigkeit rosa gefärbt, so ist alles Manganoxydul oxydirt, aber, entgegen den Angaben Volhard's (vergl. S. 371) soll die Färbung nach Meineke stets nach einigen Minuten verschwinden (eine Beobachtung, die, nebenbei bemerkt, in meinem Laboratorium nicht gemacht wurde; Anmerkung des Verfassers).

Ruft man die Färbung durch vermehrten Zusatz von Permanganat dann wieder hervor, so wirkt der Ueberschuss zersetzend auf den Niederschlag ein, und es tritt, besonders beim Erwärmen, unter Sauerstoffentwickelung, Entfärbung ein, so dass nach und nach bis zu 30 Proc. Permanganat mehr, als der ersten und richtigen Endreaction entspricht, zugesetzt werden muss, bis die Farbe bleibend wird. Demnach hätte der Niederschlag eine geringe Widerstandsfähigkeit gegen schwache Säuren und Kaliumpermanganat in der Digestionswärme, so dass die Gefahr nahe gelegt wäre, nach der Volhard'schen Methode abweichende Resultate zu erhalten.

Dass andererseits nach Volhard's Verfahren die bei der Reaction auftretende Säure (aus dem zu titrirenden Oxydulsalz), wie oben gezeigt wurde, nöthig ist, um die vollständige Oxydation des anfangs im Niederschlage enthaltenen Manganoxyduls zu bewirken, hat Meineke dadurch bewiesen, dass er Versuche in bleibend neutraler Lösung anstellte. Eine während der Titration neutral bleibende Lösung erhält man, wenn man das zur Ausfällung des Eisens nöthige Zinkoxyd in genügendem Ueberschuss zusetzt und die Titrirung, ohne abzufiltriren, direct in der den Niederschlag enthaltenden Flüssigkeit bewerkstelligt, eine Gepflogenheit, welche in der Praxis sehr beliebt ist. Unter diesen Umständen wird die frei werdende Säure sofort vom Zinkoxyd gebunden, und die Lösung bleibt neutral. Die Resultate von Versuchen in dieser Richtung haben diejenigen von Ledebur[1]) bestätigt, indem nämlich 2 bis 4 Proc. Mangan zu wenig erhalten wurden. Will man die Filtration umgehen, so muss die Ausfällung des Eisens durch Zinkoxyd mit der Vorsicht geschehen, dass man mit dem Zusatz des letzteren aufhört, sobald die Lösung neutral ist, ein Punkt, der übrigens schwer zu treffen ist. Der Niederschlag von Eisenoxyd wirkt in weit schwächerem Grade neutralisirend auf die Säure als Zinkoxyd. Im übrigen soll auch bei diesem Verfahren die Endreaction die besagte Unbestimmtheit zeigen.

Um nun alle diese Uebelstände zu beseitigen, verfährt Meineke[2]) in der Weise, dass er die mit Zinkoxyd neutralisirte Manganoxydullösung in einen Ueberschuss von Kaliumpermanganat, welchem Zinksulfat zugesetzt wurde, giesst und das nicht verbrauchte Permanganat zurücktitrirt. Hierdurch wird es möglich, in neutraler Lösung einen von Manganoxydul freien Niederschlag zu erhalten, was, wie Meineke

---

[1]) Chem.-Ztg. 12, 927 (1888). — [2]) Loc. cit.

oben gezeigt hat, nach Volhard nur bei Gegenwart von Säure stattfindet. Ein grosser Zinkoxydüberschuss drückt das Resultat etwas herab, aber nur höchstens um 1 Proc. des gesammten Mangangehaltes.

Ausführung der Methode nach Meineke. Man löst in einem Halbliterkolben 25 bis 30 g Zinksulfat in kaltem Wasser und fügt eine, für die zu titrirende Manganmenge mehr als ausreichende titrirte Permanganatlösung hinzu. Ein grosser Ueberschuss schadet nicht; bei nicht hinreichendem Ueberschuss könnte leicht oxydulhaltiges Superoxyd entstehen. In dieses Gemisch giesst man die mit Zinkoxyd neutralisirte, alles Eisen als Oxyd enthaltende, aber von freiem Chlor vorher befreite, Manganchlorürlösung mit dem Niederschlage in nicht zu grossen Mengen unter öfterem Umschwenken ein und füllt zu 500 ccm auf. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, was sehr bald stattfindet, filtrirt man einen Theil der Lösung, z. B. die Hälfte, durch lose in einen Trichter gelegten Asbest ab.

Die Bestimmung des überschüssigen Permanganats geschieht mittelst einer Antimontrichloridlösung nach Kessler[1]). Man löst 15 g Antimonoxyd in 300 ccm Salzsäure (1,19 spec. Gewicht) und füllt zu 1 Liter auf. Von dieser Lösung wird ein Ueberschuss zu der zu titrirenden Lösung gesetzt und dieser Ueberschuss mittelst der titrirten Permanganatlösung zurückgemessen. Hierzu muss also das Verhältniss zwischen der Permanganat- und der Antimonlösung festgestellt werden, was in der Weise geschieht, dass man 25 ccm der letzteren mit 35 ccm Salzsäure und 250 ccm Wasser versetzt und mit Permanganat bis zur eben eintretenden Rothfärbung titrirt. Dieser Punkt ist leicht zu erkennen, wenn auch die Farbe nach sehr kurzer Zeit wieder verschwindet, und man kennt somit den Werth eines Cubikcentimeters Antimonchlorür ausgedrückt in Permanganat.

Zur Zurücktitrirung des Permanganatüberschusses werden wieder 25 ccm (event. 50 ccm) Antimonchlorür abgemessen, mit 35 ccm Salzsäure versetzt und hierzu die durch Asbest filtrirte, abgemessene Probe gegossen. Der jetzt vorhandene Ueberschuss von Antimonchlorür wird mit Permanganat zurückgemessen.

Bezeichnet a das Volumen Permanganat, in welches die neutralisirte Flüssigkeit gegossen wurde, m das Volumen Antimonchlorür, welches zu dem abfiltrirten Theile dieser Mischung gefügt war und welches, in Permanganat ausgedrückt, b ccm des letzteren entspricht, und wurden c ccm Permanganat verbraucht, um letztere Mischung zu röthen, so bedeutet $b - c$ den Ueberschuss des Permanganats in dem abfiltrirten Theile des ersten Gemisches. Hatte man z. B. die Hälfte abfiltrirt, so wäre $2(b - c)$ der gesammte Ueberschuss an Permanganat, welcher von a abzuziehen ist. Demnach ist $a - 2(b - c)$ das zur Wirkung gekommene Volumen Permanganatlösung, welches nur noch

---

[1]) Pogg. Ann. 118, 17 (1863).

mit dem Manganfactor der letzteren zu multipliciren ist, um den Gehalt an Mangan in der abgewogenen Probe zu geben.

Meineke geht zur Titerstellung des Permanganats nicht wie Volhard vom Kaliumdichromat, sondern von Oxalsäure aus.

Was die Benutzung der Kessler'schen Methode zum Zurücktitriren des Permanganatüberschusses anlangt, so sind die Mängel dieser Methode in Mohr's Titrirmethode, 7. Aufl. 1896 von Classen, S. 291 hervorgehoben. Jedoch ist das Verfahren in vorliegendem Falle brauchbar, weil nach Meineke die Werthbestimmung der Antimonlösung und ihre Anwendung unter so absolut gleichen Umständen ausgeführt werden, wie es bei wenigen maassanalytischen Methoden möglich ist.

Moldenhauer[1]) benutzt die Volhard'sche Methode mit folgender Abänderung. Die Lösung, welche Salzsäure enthalten darf, aber mit Salpetersäure oxydirt sein muss, wird mit Natriumcarbonat fast neutralisirt und darauf mit Zinkoxyd versetzt. Nach erfolgter Fällung des Eisens giebt man in die milchige Flüssigkeit ein paar Gramm Ammoniumsulfat, erwärmt und titrirt, ohne zu filtriren, mit Permanganat bis roth. Man verdünnt zweckmässig so weit mit Wasser, dass die Flüssigkeit durch den Niederschlag nicht zu dick ist.

Ammoniak zum Neutralisiren zu verwenden, ist nicht rathsam, da das Ammoniak des Handels in der Regel kleine Theerreste enthält, welche auf das Permanganat einwirken.

Maassanalytische Bestimmung des Mangans in den Manganaten und Permanganaten durch alkalische Lösungen von arseniger Säure

nach Reichard[2]).

Alkalische oder ammoniakalische Lösungen von arseniger Säure zersetzen die Mangansäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, wässerige Lösungen erst beim Erwärmen auf etwa 50^0. Mit Permanganat verläuft die Zersetzung nach dem Schema:

$$4\,KMnO_4 + 5\,As_2O_3 = 5\,As_2O_5 + 2\,K_2O + 4\,MnO.$$

Diese Reaction kann zur Titrirung des Permanganats dienen, indem man eine bestimmte Menge arseniger Säure, und zwar im Ueberschusse, hinzufügt und letzteren durch Jodlösung zurücktitrirt. Der Vortheil der Methode besteht darin, dass arsenige Säure leicht rein darzustellen ist und somit zur Herstellung der Urflüssigkeit dienen kann.

Die Arsenlösung stellt man durch Auflösen von 4,95 g chemisch reinem Arsentrioxyd und etwa 10 g Natriumhydroxyd zu 1000 ccm her. Die Jodlösung wird in gewohnter Weise auf diese Lösung eingestellt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 15, 13 (1891). — [2]) Ibid. 23, 801 (1899).

Zur Ausführung fügt man eine gemessene Menge Natriumarsenitlösung zu der zu titrirenden Lösung, erhitzt, bis die über dem ausgeschiedenen Manganohydroxyd stehende Flüssigkeit klar geworden ist, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus. Hierbei geht das Manganohydroxyd in braunes Manganihydroxyd über.

Alsdann neutralisirt man das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure, welche man behufs schnelleren Arbeitens vorher auf die alkalische Lösung eingestellt hat, versetzt mit Natriumhydrocarbonat (am einfachsten mit gepulvertem) und titrirt auf Zusatz von Stärkelösung mit Jod bis zur beginnenden Blaufärbung. Aus dem gefundenen überschüssigen Volumen Natriumarsenit berechnet man das zur Reduction des Permanganats verbrauchte Volumen und aus diesem, dessen Gehalt an arseniger Säure bekannt ist, mittelst der obigen Gleichung das Mangan. 5 Mol. Arsentrioxyd entsprechen 4 At. Mangan.

Anstatt den Manganniederschlag abzufiltriren, kann man denselben auch in Schwefelsäure lösen und die saure Lösung direct mit Permanganat titriren. Letzteres muss in diesem Falle auf arsenige Säure in schwefelsaurer Lösung eingestellt sein (vergl. die analoge Chrombestimmung bei Chrom).

Quantitative Trennung des Mangans.

Ausser der allgemeinen Trennung durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe wird man in einzelnen Fällen bequemer specielle Methoden anwenden. So würde man Silber von Mangan durch einen möglichst geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure in salpetersaurer Lösung scheiden. In derselben Weise würde Quecksilberoxydul getrennt werden, ebenso Quecksilberoxyd nach vorhergegangener Reduction durch phosphorige Säure (s. S. 47). Handelt es sich nur um Entfernung, nicht um Bestimmung des Quecksilbers, so kommt man am einfachsten durch Glühen zum Ziel.

Blei wird als Sulfat abgeschieden. Man kann auch die heisse Lösung, welche ein Manganoxydul- und Bleisalz enthält, heiss mit Natriumcarbonat fällen, den Niederschlag mit siedend heissem Wasser auswaschen, und nach dem Trocknen längere Zeit glühen. Der Rückstand besteht aus Bleioxyd und Manganoxyd, welches letztere man auf jodometrischem Wege bestimmt und von dem Gesammtgewichte abzieht, um die Menge des Bleioxyds zu erhalten. Diese Methode lässt sich auch zur Bestimmung des Mangans neben Cadmium, Wismuth und Kupfer benutzen. Sie setzt aber voraus, dass mehr als ein Molecül Bleioxyd etc. auf je ein Molecül Manganoxydul zugegen ist; denn nur unter diesen Umständen enthält der geglühte Rückstand das Mangan in der Form von Oxyd, Mn_2O_3, während sonst auch Oxyduloxyd gebildet wird. Das Filtrat muss immer mit Schwefelammonium

geprüft und der geglühte Rückstand durch heisses Wasser von Alkali befreit werden. Wismuth kann zur Trennung von Mangan, ausser nach vorstehendem Verfahren, auch als Wismuthoxychlorid gefällt und als Metall bestimmt werden.

Zur Trennung des Kupfers von Mangan fällt man ersteres entweder als Schwefelkupfer durch Natriumthiosulfat oder als Rhodanür, oder auch als Kupferwasserstoff mittelst unterphosphoriger Säure. Will man die bei der Trennung des Mangans von Blei angeführte Fällung durch Natriumcarbonat anwenden, so muss die Lösung so weit verdünnt sein, dass sie nur 1 g Kupfer im Liter enthält, und auf Zusatz eines geringen Ueberschusses des Fällungsmittels so lange gekocht werden, bis der blaugrüne Niederschlag von basischem Kupfercarbonat schwarz und körnig wird.

Die Unlöslichkeit des Schwefelmangans in Schwefelkalium kann zur Trennung von den darin löslichen Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns benutzt werden. Letzteres lässt sich auch als Zinnoxyd abscheiden.

Die Trennung des Mangans von Zink wird in den meisten Fällen durch Abscheidung des letzteren in essigsaurer bezw. ameisensaurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff bewirkt. Hierbei dürfen freie Mineralsäuren weder von vornherein in der Lösung sein, noch sich infolge Abscheidung von Schwefelzink bilden. Da die Metalle in der Regel an Mineralsäuren gebunden in Lösung sind, so versetzt man, um das Freiwerden der letzteren zu vermeiden, die Lösung, eventuell nach annäherndem Neutralisiren mit Ammoniak, mit Natriumacetat und leitet Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausfällung des Schwefelzinks ein. Die freiwerdende Essigsäure hält das Mangan in Lösung. Das Schwefelzink wird als solches durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt, das Mangan durch Versetzen des Filtrates mit Ammoniak und Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt. Hampe setzt zu der 250 bis 500 ccm betragenden, ammoniakalisch gemachten Lösung 15 bis 20 ccm Ameisensäure (spec. Gewicht 1,2), fällt das Schwefelzink aus heisser Lösung mit Schwefelwasserstoff und wäscht es mit Schwefelwasserstoffwasser, dem man etwas Ammoniumformiat und Ameisensäure zugesetzt hat, aus. Nachdem Bragard [1]) infolge der Angabe Hampe's [2]), dass zur Trennung des Zinks von Nickel und Eisen eine grosse Menge freier Ameisensäure nöthig sei, den Einfluss der Säuremenge untersucht hatte, constatirte G. Neumann [3]), im Laboratorium des Verfassers, dass unter den von Bragard angegebenen Bedingungen auch die Trennung des Zinks von Mangan sehr einfach und schnell ausgeführt werden kann. Demnach muss die Lösung auf 0,03 g Mangan 5 ccm Ameisensäure (spec. Gewicht 1,114)

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 209 (1888). — [2]) Chem.-Ztg. 9, 543 (1885). — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 57 (1889).

enthalten, damit das Mangan in Lösung bleibt. Würde aber, bei Gegenwart von viel Mangan, der Säuregrad der Lösung zu hoch, so bliebe Zink in Lösung; man verdünnt deshalb in diesem Falle die Lösung auf 500 bis 600 ccm. Soll die Fällung in der Wärme geschehen, so ist ein grösserer Zusatz von Säure nöthig als in der Kälte. Das Mengenverhältniss von Zink und Mangan kann beliebig sein.

Zink und Mangan lassen sich ebenso wie Mangan und die oben (S. 382) angeführten Metalle durch Natriumcarbonat fällen und durch Titrirung des Manganoxyds im geglühten Niederschlage bestimmen. Man kann hier, wenn nicht genügend Zink im Verhältniss zum Mangan vorhanden ist, eine bekannte Menge Zink oder Zinkoxyd zufügen.

Jannasch[1]) hat mehrere Methoden angegeben, welche sich auf die Ausfällung und Trennung des Mangans als wasserhaltiges Superoxyd gründen (vergl. übrigens S. 367).

Die Trennung des Mangans von Arsen wird z. B. in folgender Weise ausgeführt.

Die Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muss, also erforderlichen Falles vorher mit Königswasser zu behandeln ist, wird fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser, dem man etwa 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd und einige Tropfen Salzsäure zusetzt, gelöst. Diese Lösung giesst man tropfenweise in ein Gemisch, welches aus 7,5 g Natriumhydroxyd, 30 ccm Wasser und 30 ccm 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd besteht. Man erhitzt zum Kochen, verdünnt mit warmem Wasser auf ca. 300 ccm und filtrirt ab. Da das Mangansuperoxyd nach einmaliger Fällung noch natronhaltig ist, so löst man dasselbe, nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, auf dem Filter in einigen Cubikcentimetern verdünnter, mit Wasserstoffsuperoxyd versetzter heisser Salpetersäure auf und fällt es zum zweiten Male durch Eingiessen in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd (30 ccm Ammoniak, 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 20 ccm Wasser). Danach wird es ausgewaschen und durch Glühen in Oxyduloxyd, oder durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt.

Die vereinigten Filtrate werden zur Verjagung des Ammoniaks eingedampft, mit Salpetersäure angesäuert, weiter concentrirt und, eventuell nach dem Filtriren, mit Ammoniak und Magnesiamischung zur Fällung des Arsens versetzt.

In ähnlicher Weise lässt sich Mangan von Silber und Quecksilber scheiden. Man giesst die salpetersauren Lösungen tropfenweise in ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak und Wasser, erwärmt einige Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag zuerst mit einem wie zur Fällung zusammengesetzten Gemisch, nachher mit heissem Wasser aus. In den wie vorhin zu behandelnden Filtraten

---

[1]) Prakt. Leitf. d. Gewichtsanalyse, 1897.

fällt man Silber mit Chlorwasserstoffsäure, Quecksilber mit Schwefelwasserstoff aus.

Bei Anwendung dieser Methode auf Cadmium und Mangan giesst man die salpetersaure Lösung in ein Gemisch von 30 ccm Wasser, 40 ccm concentrirter Salpetersäure und 40 ccm Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt, wäscht den Niederschlag mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Ammoniak, löst ihn auf dem Filter, wie bei Mangan-Arsen angegeben, und fällt die mit noch mehr Salpetersäure versetzte Lösung noch einmal. Die weitere Behandlung des Mangansuperoxyds geschieht wie bei den vorhergehenden Trennungen.

Das Cadmium wird nach dem Verjagen der Ammoniumsalze mit Kaliumcarbonat gefällt.

Die von Jannasch vorgeschlagenen Trennungen des Mangans von Kupfer, Zink, Nickel, welche auf der Abscheidung des Mangans durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd beruhen, sind, wie Friedheim (vergl. S. 367) nachgewiesen hat, ungenau.

Nach einer anderen von Jannasch[1]) herrührenden Methode wird Mangan in einer stark natronalkalischen Lösung von Cyankalium durch Wasserstoffsuperoxyd abgeschieden und von Zink getrennt. Man tröpfelt die nicht zu saure Lösung der Metalle in eine, in einer Platinschale befindliche kalte Lösung von 6 g Natriumhydroxyd und 3,5 g völlig reinem Cyankalium in 50 ccm Wasser. Beim Umrühren lösen sich die gefällten Cyanmetalle, und es bleibt höchstens eine Spur Mangan als braunes Oxyd zurück. Zu der so erhaltenen Lösung der Doppelcyanide fügt man nun 25 bis 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 3 bis 5 Proc. Gehalt und erwärmt die bedeckte Schale eine halbe Stunde auf kochendem Wasserbade. Hierauf verdünnt man auf 250 bis 300 ccm, lässt absitzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser gut aus. Das natronhaltige Superoxyd wird auf dem Trichter mit einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst und die Fällung in ammoniakalischer Lösung (s. oben) wiederholt.

Das zinkhaltige Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne verdampft, gelöst, eventuell filtrirt und das Zink nach bekannten Methoden gefällt. Wollte man das Filtrat direct durch Kochen mit Natriumcarbonat fällen, so müsste die Flüssigkeit bis zum Verjagen des Ammoniaks gekocht werden, da dieselbe Ammoniumformiat, aus Cyanwasserstoff und Wasser entstanden, enthalten kann.

Elektrolytische Trennung des Mangans.

Bei der elektrolytischen Trennung wird das Mangan entweder als Superoxyd auf der Anode abgeschieden, oder es bleibt in Lösung, während das andere Metall gefällt wird.

[1]) Loc. cit. S. 62.

Mangan von Kupfer. Elektrolysirt man die mit 6 g Ammoniumoxalat und freier Oxalsäure versetzte Lösung der Sulfate bei 50 bis 60° mit einer Elektrodenspannung zwischen 1,1 und 1,3 Volt, so bleibt das Mangan in Lösung, Kupfer wird gefällt.

Zur elektrolytischen Abscheidung des Mangans ist die rückständige Lösung nicht direct geeignet. Man scheidet daher das Mangan aus derselben nach S. 367 als Superoxyd ab, löst dieses in 25 ccm Wasser, 5 ccm Essigsäure und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd, zerstört den Ueberschuss des letzteren durch Chromsäure und elektrolysirt nach S. 368 [1]).

Mangan und Cadmium, sowie Mangan und Zink werden nach demselben Verfahren getrennt.

Die gleichzeitige Abscheidung von Mangansuperoxyd und Kupfer gelingt unter bestimmten Bedingungen in Lösungen, welche sehr wenig freie Schwefelsäure oder Salpetersäure enthalten. Ein fest haftender Manganniederschlag wird erzielt, wenn man die in 130 bis 150 ccm höchstens 0,5 g Mangansulfat enthaltende Lösung mit zehn Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und bei 50° bis 60° mit $ND_{100} = 0,5$ bis 1 Amp. elektrolysirt.

Die salpetersaure Lösung darf nicht mehr als 3 bis 4 Proc. freie Salpetersäure enthalten, und die Stromdichte soll 0,5 Amp. nicht überschreiten. Temperatur 50°.

Mangan und Blei. Die Trennung beruht darauf, dass aus einer Lösung, welche mehr als 3 bis 4 Proc. Salpetersäure enthält, kein Mangansuperoxyd ausgeschieden wird, wohl aber Bleisuperoxyd. Annähernd richtige Resultate werden erhalten, wenn die Lösung höchstens 0,03 g Mangan in 150 ccm enthält und die Elektrolyse bei einer Temperatur von 40 bis 70° mit einem Strome von 1,5 bis 2 Amp. bei ca. 2,5 Volt Spannung ausgeführt wird. Das Mangan wird hierbei zu Uebermangansäure oxydirt. Ist die Manganmenge grösser, oder setzt man die Elektrolyse nach Abscheidung des Bleisuperoxyds längere Zeit fort, so trübt sich die rothe Lösung durch Flocken von Mangansuperoxyd, und der Bleiniederschlag wird manganhaltig [2]).

Mangan und Cadmium. Da Cadmium aus wenig freie Schwefelsäure enthaltender Lösung sich abscheidet und unter diesen Umständen auch Mangansuperoxyd (s. oben) niedergeschlagen wird, so gelingt die Trennung und gleichzeitige Bestimmung der beiden Metalle, falls es sich um geringe Mengen derselben handelt.

---

[1]) Engels, s. das S. 3 citirte Werk des Verfassers. — [2]) B. Neumann, Chem.-Ztg. 20, 383 (1896).

Specielle Methoden.

Alle speciellen Methoden zur Bestimmung des Mangans bei Gegenwart von metallischem Eisen sind im Artikel Eisen erwähnt.

Werthbestimmung des Braunsteins.

Bei der Verwendung dieses Minerals für die Chlorindustrie kommt als werthbestimmender Bestandtheil nur der sogenannte active Sauerstoff in betracht, d. h. der Gehalt an denjenigen Manganoxyden, welche mehr Sauerstoff enthalten als das Manganoxydul, und welche daher mit Salzsäure Chlor entwickeln.

Von den natürlich vorkommenden Manganoxyden entwickeln nur das Superoxyd, das Oxyd und das Oxyduloxyd mit Salzsäure Chlor, nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{86,85}{MnO_2} + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + \underset{70,74}{Cl_2},$$

$$\underset{157,74}{Mn_2O_3} + 6\,HCl = 2\,MnCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2,$$

$$\underset{228,63}{Mn_3O_4} + 8\,HCl = 3\,MnCl_2 + 4\,H_2O + Cl_2.$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass zur Entwickelung gleicher Mengen Chlor um so mehr eines Manganoxyds erforderlich ist, je niedriger dessen Oxydationsstufe ist, oder umgekehrt, je reicher der Gehalt eines Braunsteines an Superoxyd ist, um so mehr Chlor entwickelt eine bestimmte Gewichtsmenge desselben. Drückt man nun, dem Gebrauche gemäss, den Gehalt des Minerals in Procenten Superoxyd aus, indem man z. B. letzteres aus der entwickelten Chlormenge berechnet, nach dem Ansatze 71 Gewthle. Chlor entsprechen 87 Gewthln. MnO_2 (in runden Zahlen), so wäre es gleichgültig, welche von den Oxydationsstufen vorwaltete, wenn nicht aus den Gleichungen weiter hervorginge, dass die zur Entwickelung einer gleichen Menge Chlor nöthige Menge Salzsäure um so grösser ist, je niedriger die Oxydationsstufe ist. Es gehört daher zu einer Braunsteinprobe auch die Bestimmung des Salzsäureverbrauches. Ausserdem werden Feuchtigkeit und Kohlensäuregehalt ermittelt.

Was die Bestimmung der Feuchtigkeit, also das Trocknen der Probe anlangt, so hatte Fresenius diese Frage in eingehendster Weise erörtert und als allgemein anzuwendende Temperatur eine solche von 120° vorgeschlagen. Diese Temperatur hatte immerhin nur eine conventionelle Bedeutung, da die Grenze, bei welcher das hygroskopische Wasser gänzlich ausgetrieben und das als Hydratwasser gebundene (im Manganit, $Mn_2O_3 + H_2O$) zu entweichen beginnt, sich nicht mit

der nöthigen Schärfe ziehen lässt. Mohr hatte, unter Annahme dieser Temperatur, empfohlen, das Trocknen einer grösseren Probe des Minerals in der Weise vorzunehmen, dass man das feine Pulver in einer dicken Metallschale über einer kleinen Flamme erwärmt und mit der Kugel eines Thermometers so lange umrührt, bis dieses 110^0 anzeigt, alsdann die Schale vom Feuer zu nehmen und das Umrühren fortzusetzen, wobei die Temperatur bis auf 120^0 steigt. Die so getrocknete Probe wird unter dem Exsiccator erkalten gelassen. Nach Lunge[1]) ist diese Art des Trocknens jedoch im Grosshandel nicht angenommen worden, vielmehr trocknet man bei 100^0, indem man die auf einem tarirten Uhrglase ausgebreitete und abgewogene Probe vier Stunden lang bei dieser Temperatur bis zum constanten Gewichte erhitzt. Trocknet man von vornherein sechs Stunden, so ist eine zweite Wägung nicht nöthig.

Zur Bestimmung des Superoxyds, in dem oben definirten Sinne, sind gewichtsanalytische, volumetrische und gasvolumetrische Methoden vorgeschlagen worden, von welchen in der Technik nur eine beschränkte Anzahl benutzt wird. Die Methode, welche sich darauf gründet, den Gewichtsverlust zu ermitteln, welchen ein mit Braunstein, Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure beschickter Apparat beim Erhitzen durch das Entweichen der entwickelten Kohlensäure erleidet, und den Gehalt an Superoxyd nach der Formel

$$MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$$

zu berechnen, ist, wie die auf ähnlichem Princip beruhende Kohlensäurebestimmung in Carbonaten, fast ganz verlassen worden.

Anstatt dieser gewichtsanalytischen Methode wendet man besser die auf derselben Reaction beruhende maassanalytische an, indem man mit einer gewogenen Menge Oxalsäure zersetzt und den Ueberschuss der letzteren mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Die Oxalsäure muss natürlich so rein sein, dass sie zur Titerstellung des Chamäleons benutzt werden kann.

Fig. 25.

Die genaueste Methode ist die von Bunsen angegebene Destillation des Braunsteins mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium und Titrirung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat nach Schwarz und Mohr. In den Händen verschiedener Analytiker hat das Verfahren Abänderungen erlitten, welche sich aber lediglich auf die Form

[1]) Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden, 1899, 4. Aufl., I, 422.

des Destillirapparates beziehen. Man kann jedoch von dem ursprünglichen Bunsen'schen Apparate, der sich durch Einfachheit auszeichnet, behaupten, dass derselbe nach einiger Uebung ebenso sichere Resultate liefert, wie die modernsten, theureren Apparate. In der heute gebräuchlichen Form ist der Apparat in Fig. 25 dargestellt, in welcher er sich von der ihm von Bunsen gegebenen nur dadurch unterscheidet, dass ursprünglich der Retortenhals nur eine Kugel besass und das Gasleitungsrohr ohne Kugel war.

Die bei der Destillation und bei der Titration ins Spiel kommenden Vorgänge werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht, welche auch die Grundlage zur Berechnung liefern:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + H_2O + Cl_2,$$

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2,$$

$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

$2\,Na_2S_2O_3$ entsprechen somit MnO_2, oder, in Gewichtsmengen ausgedrückt (wobei in Erinnerung zu bringen ist, dass das Thiosulfat 5 Mol. Krystallwasser enthält), 2 . 245,82 : 86,85 oder 245,82 : 43,42 MnO_2. Da die Thiosulfatlösung zehntelnormal ist, also 24,582 g Salz im Liter enthält, so entspricht 1 ccm Thiosulfat 0,004 342 g MnO_2.

Sind p g Braunstein eingewogen und n ccm Thiosulfat verbraucht worden, so ergiebt sich der Procentgehalt an Superoxyd, gemäss der Proportion $p : 0{,}004\,342 \,.\, n = 100 : x$, zu $x = \frac{0{,}4342}{p} n$ Proc. MnO_2. Wägt man, zur Vermeidung der Rechnung, 0,4342 g Probe ein, so entspricht also jeder Cubikcentimeter Thiosulfat 1 Proc. Superoxyd.

Zur Ausführung der Methode bringt man 0,4342 g des in richtiger Weise getrockneten Braunsteins in das Destillirkölbchen, füllt dasselbe zu zwei Dritteln mit starker Salzsäure und verbindet es schnell mit dem Gasleitungsrohre. Die Retorte ist zu einem Drittel mit Jodkaliumlösung (1 : 10) gefüllt. Man senkt das Gasleitungsrohr in die Retorte und erwärmt, bis etwa ein Drittel der Flüssigkeit überdestillirt und damit alles Chlor ausgetrieben ist. Man fasst nun das Rohr mit der einen Hand und zieht es aus der Retorte heraus, während man mit der Gasflamme in der anderen Hand den Inhalt des Kölbchens fortwährend im Sieden erhält, bis die Rohrmündung nicht mehr in die Jodkaliumlösung eintaucht. Die Gefahr des Zurücksteigens wird vermieden, wenn man mit dem Braunstein ein Stückchen Magnesit in den Kolben bringt, wodurch eine Kohlensäureentwickelung, also ein beständiger Ueberdruck im Kolben, erhalten wird. Die durch Einsenken der Retorte in kaltes Wasser abgekühlte Lösung wird in ein Becherglas gespült und ist zur Titrirung mit Thiosulfat bereit.

Anstatt nun die titrirte Thiosulfatlösung genau bis zur Entfärbung der Vorlageflüssigkeit zuzusetzen, fügt man in der Regel einen Ueberschuss an Thiosulfat hinzu und titrirt letzteren auf Zusatz von Stärke-

lösung bis zur Blaufärbung mit einer Jodlösung zurück, deren Verhältniss zur Thiosulfatlösung man vorher festgestellt hat. Die Endreaction ist hierbei viel schärfer. Der Zusatz von Thiosulfat muss sobald als möglich geschehen, damit nicht durch Einwirkung der Luft auf die stark saure Jodkaliumlösung Jod aus derselben in Freiheit gesetzt wird. Bei der Titration des in saurer Flüssigkeit ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat geht letzteres glatt in Natriumtetrathionat über. Hat man aber einen Ueberschuss an Thiosulfat zugesetzt, so kann letzteres durch die stark vorwaltende Salzsäure eine Zersetzung erleiden, und die dabei frei werdende schweflige Säure erfordert doppelt so viel Jod, als die Thioschwefelsäure, aus welcher sie entstanden ist:

Fig. 26.

$$2\,S_2O_2 + 2\,J + H_2O = S_4O_5 + 2\,HJ,$$
$$2\,SO_2 + 4\,J + 2\,H_2O = 2\,SO_3 + 4\,HJ.$$

Die Rücktitrirung muss daher sofort vorgenommen werden.

Von den zahlreichen Abänderungen des Apparates, die theils den Zweck haben, das Zurücksteigen der Jodkaliumlösung in den Destillirkolben zu verhüten, theils durch Ersatz der Kautschukverbindungen durch Glasschliffverbindungen vermeiden sollen, dass das Chlor mit

Fig. 27.

Kautschuk in Berührung kommt, mögen nur die in Fig. 26, von Fresenius, und in Fig. 27, von Topf, erwähnt werden.

Der Titer des Natriumthiosulfats kann auf die Weise festgestellt werden, dass man die Lösung auf eine gewogene Menge von chemisch reinem Jod einwirken lässt. Oder man geht von chemisch reinem Kaliumdichromat aus und destillirt eine gewogene Menge desselben mit Salzsäure. Die aus dem Dichromat zu berechnende Menge Chlor setzt in vorgelegter Jodkaliumlösung eine äquivalente Menge Jod in Freiheit, welche mit der Thiosulfatlösung titrirt wird und den Titer der letzteren ergiebt. Apparat und Operation sind dieselben, wie sie vorhin zur Braunsteinbestimmung beschrieben wurden.

In neuerer Zeit wird die zur Titerstellung des Thiosulfats nöthige Menge Jod vielfach aus angesäuerter Lösung von Jodkalium durch Oxydationsmittel abgeschieden. Es ist schon S. 376 angeführt worden, dass Volhard hierzu das Kaliumdichromat benutzt.

Ueber die Anwendbarkeit des Kaliumdichromats zur Titerstellung hat J. Wagner[1]) ausführliche Untersuchungen angestellt, welche in der Hauptsache folgende Ergebnisse haben. Bezüglich der Reinheit der Substanz fand genannter Autor, dass das käufliche Salz schon einen hohen Grad derselben besitzt und ohne Mühe durch einmaliges Umkrystallisiren in völlig brauchbaren Zustand übergeführt werden kann. Das Salz, wie es sonst üblich ist, vor dem Abwägen zu schmelzen oder auf die Schmelztemperatur zu erhitzen, empfiehlt Wagner nicht, weil in Staubform beigemengte organische Substanzen bei dieser Temperatur reducirend auf das Dichromat einwirken; ein Trocknen des fein gepulverten Salzes bei 100° genügt vollkommen. Grössere Proben, welche bei dieser Temperatur getrocknet waren, verloren bei 230° kaum etwas von ihrem Gewichte.

Bei der Untersuchung des Wirkungswerthes bezüglich der Oxydation des Jodkaliums fand Wagner, dass derselbe sehr gleichartig ist und das Dichromat sich daher zum Vergleich einer Thiosulfatlösung gut eignet. Dagegen zeigt das Dichromat anderen Oxydationsmitteln gegenüber, z. B. Bromaten und Jodaten, einen etwas höheren Wirkungswerth, so dass es ohne weiteres zur jodometrischen Titerstellung nicht verwendbar ist. Dieser höhere Wirkungswerth kann durch eine katalytische Wirkung des Salzes, bezw. der freien Chromsäure, erklärt werden, indem nämlich die Gegenwart desselben die Oxydation des gebildeten Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der in der Lösung enthaltenen Luft begünstigt, wodurch mehr Jod abgeschieden wird, als dem angewandten Dichromat entspricht. Will man das Salz zur absoluten Titerstellung gebrauchen, so muss man, in anbetracht des erwähnten höheren Wirkungswerthes, das Atomgewicht des Chroms zu 51,85 annehmen. Unter dieser Voraussetzung kann man eine

[1]) Maassanalytische Studien, Leipzig 1898.

$^1/_{20}$-Normaldichromatlösung zur Titerstellung einer $^1/_{20}$-Normalthiosulfatlösung benutzen, indem man 20 ccm der ersteren mit 20 ccm einer $^2/_{10}$-Normaljodkaliumlösung und 10 ccm $^2/_1$-Normalsäure zusammenbringt und mit der Thiosulfatlösung titrirt.

Als sonstige Oxydationsmittel für Jodkalium in saurer Lösung, zwecks Titerstellung des Thiosulfats, sind Kaliumbijodat $KH(JO_3)_2$ und Kaliumbromat im Gebrauch. Obschon die Salze schon sehr rein im Handel zu haben sind, ist eine Prüfung doch nie überflüssig. Dies geschieht am besten in der Weise, dass man den Wirkungswerth der Substanzen gegen eine Thiosulfatlösung feststellt, die Salze dann umkrystallisirt und feststellt, ob keine Aenderung des Wirkungswerthes gegen dieselbe Thiosulfatlösung stattgefunden hat. Man kann den Vergleich auch mit einer Kaliumdichromatlösung anstellen, welche wie vorhin angegeben bereitet wurde.

Das Umkrystallisiren des Kaliumbijodats aus heisser Lösung ist mit vielem Verlust verbunden. Wagner giebt zwei Reinigungsverfahren an. Man schüttelt etwa 125 g des fein gepulverten, käuflichen Salzes mit 100 ccm Wasser zwei Stunden lang, wäscht dann mehrere Mal rasch durch Uebergiessen mit kaltem Wasser nach und wiederholt diese Behandlung. Man kann auch das Salz durch Zusammenmischen einer Lösung von Kaliumjodat mit der nöthigen Menge Jodsäure nebst einem geringen Ueberschuss der letzteren, und Auskrystallisiren direct darstellen. Meineke[1]) trocknet das Salz vor dem Gebrauche bei 100 bis 120°; nach Wagner zersetzt es sich schon bei 90°, weshalb derselbe ein Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum empfiehlt. Das Salz ist nicht hygroskopisch und lässt sich jahrelang unzersetzt aufbewahren. Auch die Lösungen sind, selbst in verdünntem Zustande, äusserst haltbar. Kaliumbromat lässt sich durch Umkrystallisiren leicht rein darstellen.

Die Zersetzungsgleichung für Kaliumbijodat ist:

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 12\,J + 11\,KCl + 6\,H_2O.$$

Die Reaction verläuft in dieser Weise unabhängig vom Verdünnungsgrade und der Menge der Säure.

Kaliumbromat zersetzt sich mit Jodkalium und Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

$$KBrO_3 + 6\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 6\,J + KBr + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Eine in der Technik viel gebrauchte volumetrische Methode besteht darin, den Braunstein mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt, unter Zusatz von Schwefelsäure, in der Wärme zu zersetzen und den Ueberschuss an Eisenoxydul mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung, mit welcher die

[1]) Chem.-Ztg. 19, 2 (1895).

Eisenlösung verglichen ist, zurückzumessen. Nach Lunge[1]) verfährt man folgendermaassen. 1,0875 g der bei 100° getrockneten Probe wird in ein mit Kautschukventil versehenes Kochkölbchen, Fig. 28, gebracht. Dazu giebt man, mittelst einer 25 ccm-Pipette, 75 ccm einer Eisenlösung, welche im Liter 100 g reinen Eisenvitriol und 100 ccm concentrirte Schwefelsäure enthält, verschliesst den Kolben mit dem Ventil und erhitzt so lange, bis aller Braunstein zersetzt, der aus Gangart bestehende Rückstand also nicht mehr dunkel gefärbt ist. Während des Erkaltens muss das Ventil gut schliessen, um das Eintreten von Luft und somit die Oxydation des Eisenoxyduls zu verhindern, was man am Zusammenklappen des mit einem Schlitz versehenen Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titrirt mit $^1/_2$-Normalpermanganat, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens eine halbe Minute stehen bleibt; spätere Entfärbung wird nicht beachtet. Zieht man die verbrauchten Cubikcentimeter Permanganat von dem in Permanganat umgerechneten Volumen zugesetzter Eisenlösung ab, so entspricht jeder übrig bleibende Cubikcentimeter 0,02175 g oder 2 Proc. MnO_2, wie sich aus nachstehender Rechnung ergiebt.

Fig. 28.

Die $^1/_2$-Normalpermanganatlösung enthält 15,8 g[2]) Salz im Liter, somit entspricht, nach der Gleichung

$$\underbrace{2\,KMnO_4}_{158} + \underbrace{10\,FeSO_4}_{152} + 8\,H_2SO_4$$

$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O,$$

1 ccm Permanganat = 0,076 g $FeSO_4$; denn 2 . 15,8 g $KMnO_4$ entsprechen 152 g $FeSO_4$, also 15,8 g, oder 1000 ccm Permanganat entsprechen 76 g $FeSO_4$; somit 1 ccm Permanganat = 0,076 g $FeSO_4$. Andererseits ergiebt sich aus der Gleichung

$$\underbrace{2\,FeSO_4}_{152} + \underbrace{MnO_2}_{87} + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O,$$

dass 2 . 152 $FeSO_4$: 87 MnO_2 = 0,076 : x; woraus x = 0,02175, d. h. 1 ccm Permanganat entspricht 0,02175 g MnO_2.

---

[1]) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., S. 423 (1899). — [2]) Lunge benutzt für technische Zwecke, also auch hier, die abgerundeten Atomgewichte Kalium 39, Mangan 55, Eisen 56, Sauerstoff 16, Schwefel 32.

Da nun durch den (jeden Tag neu anzustellenden) Versuch bekannt ist, welchem Volumen Permanganat die 75 ccm Eisenlösung entsprechen, so hat man nur die oben erwähnte Differenz mit 0,02175 zu multipliciren, um den Gehalt an Superoxyd der Probe in Gramm zu erfahren; oder, da 1,0875 g Probe eingewogen wurden, so ergiebt sich, wenn man die Differenz mit n bezeichnet, aus der Proportion

$$1{,}0875 : 0{,}02175\, n = 100 : x;\ x = 2\, n \text{ Proc.},$$

d. h. direct der Procentgehalt durch Verdoppelung der Zahl der restirenden Cubikcentimeter.

Gasvolumetrische Bestimmung des Mangansuperoxyds im Braunstein.

Diese von Lunge [1]) eingeführte Methode beruht auf der Zersetzung des Mangansuperoxyds durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung [2]) nach der Gleichung:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2,$$

und Messen des entwickelten Sauerstoffs, dessen Menge, wie aus dem Schema hervorgeht, genau gleich der doppelten Menge des im Superoxyd enthaltenen activen Sauerstoffs ist. Die Zersetzung und Messung kann im Nitrometer oder Azotometer (s. diese) ausgeführt werden, wobei das gefundene Gasvolumen mittelst Rechnung oder Tabellen zuerst auf 0° und 760 mm Druck zu reduciren ist, um dann zur Berechnung des Mangansuperoxyds verwerthet zu werden. Die Benutzung des von Lunge erfundenen Gasvolumeters macht jede Berechnung überflüssig, wodurch das Verfahren an Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung alle anderen Methoden übertrifft. Es folgt hier zunächst das Princip und die Beschreibung des Instrumentes nach Lunge.

Der Zweck des Gasvolumeters ist, wie schon erwähnt, der, ein Gasvolumen, ohne rechnerische Reduction auf das Normalvolumen, direct unter diesen Bedingungen abzulesen, und derselbe wird in folgender Weise erreicht. Wenn man im Rohre B (Reductionsrohr), dessen kugelförmiger Theil bis zu einer Marke den Inhalt von z. B. 100 ccm hat, durch Eingiessen von Quecksilber in das Rohr C (Niveaurohr) bei geöffnetem Hahn dasjenige Volumen Luft abgrenzt, welches 100 ccm (bei 0° und 760 mm Druck gemessen) bei der gerade herrschenden Temperatur und dem augenblicklichen Barometerstande ein-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1872 (1885) und Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 8. — [2]) In neutraler oder alkalischer Lösung wird nur das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, während der Braunstein unverändert bleibt, da er in diesem Falle nur katalytisch, wie andere Oxyde und fein vertheilte Metalle, wirkt.

nehmen, so kann man dieses Volumen bei einer beliebigen Temperatur auf 100 ccm reduciren dadurch, dass man (bei geschlossenem Hahn) nur den Druck vermehrt (durch Heben des Rohres C), bis das Quecksilber bei der Marke 100 steht. Die in der Kugel eingeschlossene Luft nimmt also jetzt, bei einer beliebigen Temperatur, unter einem künstlich erzeugten Druck denselben Raum ein (100 ccm), den sie bei 0^0 und 760 mm Barometerstand einnehmen würde.

Fig. 29.

Steht nun im Rohre A (Messrohr), welches mit den beiden anderen communicirt und welches bei geschlossenem Hahn ein beliebiges Gas enthält, dessen Temperatur derjenigen der Luft in der Kugel (und der umgebenden Luft) gleich ist, das Quecksilber in demselben Niveau wie im Rohre B, so leuchtet ein, dass die in den Rohren A und B eingeschlossenen Gase bei gleicher Temperatur unter gleichem Druck stehen (welche beide nicht zahlenmässig bekannt zu sein brauchen), und da man weiss, dass die Luft in B denselben Raum einnimmt, den sie bei 0^0 und 760 mm Druck einnehmen würde, so gilt dasselbe auch für das Gas in A.

Mit Hülfe des Gasvolumeters ist es aber leicht, diese Verhältnisse zu realisiren, und das in A abgelesene Volumen ist somit dasjenige, welches das betreffende Gas bei 0^0 und 760 mm Barometerstand einnehmen würde. Unter der Voraussetzung, dass der Hahn am Rohre B vollkommen luftdicht bleibt, ist das Instrument, wenn das Rohr B, wie beschrieben, eingestellt ist, ein- für allemal eingerichtet.

Das Messrohr A kann ein beliebiger Gasmessapparat sein (z. B. eine Bunte'sche Bürette oder ein Nitrometer); dasselbe ist zweckmässig mit dem Friedrichs'schen Patenthahn versehen, dessen drei Stellungen die Fig. 30 (a. f. S.) zeigt. Das Reductionsrohr B, dessen Kugel, wie schon erwähnt, bis zu der unterhalb derselben befindlichen Marke 100 ccm fasst, trägt von da ab abwärts eine $^1/_{10}$ ccm - Theilung bis zu

130 ccm. Um die Ausgleichung der Temperatur der in diesem Rohre eingeschlossenen Luft zu erleichtern, hat Lunge die Kugel später durch ein cylindrisches Gefäss ersetzt. Ebenso ist der einfache Glashahn, an dessen Stelle einige Instrumente ein capillares Rohr haben,

Fig. 30.

welches nach erfolgter Einstellung zugeschmolzen wird, gegen eine zweckmässigere Construction, von Lunge mit dem Namen „Becherhahn“ bezeichnet, vertauscht worden. Wie Fig. 31 zeigt, wird der Verschluss des Rohres durch einen eingeschliffenen, mit Vaselin gefetteten Glasstopfen *s* gebildet, welcher, ähnlich den Stopfen an Tropffläschchen, eine Längsrinne *a* besitzt, mit deren Hülfe ein Luftcanal gebildet werden kann. In der in der Figur gezeichneten Stellung ist das Rohr geschlossen, dreht man den Stopfen um 180°, so schliesst sich die Rinne an eine entsprechende, im Halse angebrachte Rinne *b* an, wodurch das Innere der Röhre mit der Aussenluft in Verbindung gesetzt wird. Um absoluten Verschluss zu erzielen, wird der Stopfen *s* mit Quecksilber überschichtet und mittelst eines in den Becher gesetzten und mit Bindfaden befestigten Korkes *k* gegen Druckwirkung von innen gesichert. Ein durch den Kork gestecktes Glasröhrchen gestattet dem Quecksilber, sich auszudehnen. Dieser Verschluss hat sich sehr bewährt. Das Niveaurohr *C* ist in seinem unteren Theile verengt, um Quecksilber zu sparen. Die Communication der drei Röhren wird durch drei sehr dicke Gummischläuche und das Dreischenkelrohr *D* vermittelt.

Fig. 31.

Um nun das Reductionsrohr einzustellen, beobachtet man an einem daneben hängenden Thermometer die Temperatur *t*, liest den Barometerstand *B* ab und berechnet aus Tabellen oder mit Hülfe der Formel:

$$V_{tB} = 100 \frac{(273 + t)\,760}{273\,B}$$

das Volumen, welches 100 ccm (bei 0° und 760 mm) unter den gegebenen Bedingungen einnehmen. Das so berechnete Volumen würde für Gase gelten, welche im trockenen Zustande gemessen werden sollen, und für diesen Fall bringt man ein Tröpfchen concentrirte Schwefelsäure auf das Quecksilber des Reductionsrohres.

Sollen die Gase im feuchten Zustande gemessen werden, wie es bei der Braunsteinprobe der Fall ist, so bringt man statt der Schwefelsäure ein Tröpfchen Wasser auf das Quecksilber und berechnet das Volumen nach der Formel:

$$V_{tBf} = 100 \frac{(273 + t)\,760}{273\,(B - f)},$$

worin f die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t^0 bedeutet.

Man stellt alsdann durch Heben oder Senken des Niveaurohres C die Quecksilbersäule im Reductionsrohre, dessen Hahn geöffnet ist, auf das berechnete Volumen ein, schliesst den Hahn in der oben beschriebenen Weise, und das Instrument ist fertig zum Gebrauch. Man hat nur noch, für die jetzt folgende Analyse, das Quecksilber im Messrohr auf den Nullpunkt einzustellen, was durch entsprechendes Heben des Rohres C geschieht, wobei der Hahn von A so gestellt wird, dass das Rohr mit der Aussenluft in Verbindung steht. Hierauf wird die Verbindung zwischen Rohr und Fläschchen hergestellt.

Die Braunsteinprobe muss, damit sie sich vollständig zersetzt, äusserst fein gepulvert werden. Nach Baumann können harte Braunsteine nach dieser Methode nicht untersucht werden (siehe S. 398). Was die abzuwägende Menge betrifft, so muss dieselbe sich nach dem Volumen des Messrohres richten. Fasst dieses z. B. 50 ccm, so kann man, da 1 ccm Sauerstoff 1,43 mg wiegt, $50 . 1{,}43 = 71{,}5$ mg Gas entwickeln. Die hierzu nöthige Menge Superoxyd ergiebt sich, gemäss der Formel Seite 394, aus der Proportion $32\,O : 87\,MnO_2 = 71{,}5 : x$, woraus $x = 0{,}19$ g. Diese Menge ist ein Minimum, da der Braunstein nie 100 procentig ist. Die abgewogene Probe wird auf den Boden des am Messrohr durch einen Gummischlauch befestigten Anhängefläschchens gebracht, mit der Vorsicht, dass nichts davon in das am Boden angeschmolzene Gefäss fällt. Nachdem man die Carbonate durch Zugabe einiger Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure zersetzt hat, giesst man in das innere Gefäss eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd, verschliesst das Fläschchen und gleicht den durch Eindrücken des Stopfens entstandenen Druck wieder aus, indem man den Hahn von A etwas lockert, so dass das Quecksilber in A wieder auf 0 einsteht.

Man bringt nun durch Neigen des Fläschchens (wobei man dasselbe, um Erwärmen zu vermeiden, nur am Halse festhält) das Wasser-

stoffsuperoxyd mit dem Braunstein in Berührung und schüttelt, aber nur etwa zwei Minuten lang, weil sonst aus dem Wasserstoffsuperoxyd durch die unlöslichen Körper des Braunsteins spontan Sauerstoff entwickelt werden kann. War der Braunstein nicht fein genug gepulvert, so wird er unvollständig zersetzt, was sich durch schwarze Stellen in in dem sonst hellfarbigen Silicatrückstande zeigt. In diesem Falle würde durch längeres Schütteln ein falsches Resultat erzielt werden. In dem Maasse, wie der Sauerstoff sich entwickelt, senkt man das Niveaurohr C, um unnöthigen Druck im Apparate zu vermeiden und stellt, sobald die Temperatur ausgeglichen ist, die Quecksilberkuppen in den Röhren A und C auf gleiches Niveau ein. Alsdann schliesst man den Hahn von A und stellt die drei Quecksilberniveaus so, dass die Kuppen in A und B in gleicher Höhe stehen und die von B zugleich am Punkte 100 steht. Diese Einstellung wird in folgender Weise ausgeführt. Während das Rohr A fest am Stativ steht, werden die Röhren B und C durch zwei Federklemmen gehalten, welche an einem gemeinsamen Muff befestigt sind, und können somit zugleich am Stativ auf- und niederbewegt, aber auch unabhängig von einander in ihren Klemmen verschoben werden. Man hebt nun B und C so, dass im Reductionsrohre B das Quecksilber sich auf den Punkt 100 einstellt, was durch Höherheben von C leicht zu erreichen ist. Darauf schiebt man B und C gemeinsam so weit herunter, bis das Quecksilber im Rohre B, also der Punkt 100, genau im Niveau des Quecksilbers von A steht und liest das Volumen in A ab. Aus der abgelesenen Anzahl Cubikcentimeter Sauerstoff n ergiebt sich der Gehalt an Mangansuperoxyd, in Gramm ausgedrückt, nach der Proportion

$$32\,O : 87\,MnO_2 = 0{,}00143\,n : x,$$

woraus

$$x = 0{,}00389\,n\,\text{g}\ MnO_2$$

oder, in Procenten ausgedrückt, wenn die Einwage P ist:

$$P : 0{,}00389\,n = 100 : \text{Proc. } MnO_2,$$

also

$$\text{Proc. } MnO_2 = \frac{0{,}389\,n}{P}.$$

Soll die Rechnung umgangen und der Procentgehalt direct durch die Zahl der Cubikcentimeter angegeben werden, so müsste $P = 0{,}389$ g sein. Nach S. 397 wäre hierzu ein Messrohr mit 100 ccm Inhalt erforderlich. Für ein solches von 50 ccm ist daher die Einwage = 0,1945 zu machen, und dann entspricht jeder Cubikcentimeter 2 Proc. MnO_2.

Zur Bestimmung von schwer zersetzbaren Braunsteinen nach der gasvolumetrischen Methode stellt Baumann [1]) das Anhängefläschchen in Wasser, welches auf etwa 70° erhitzt ist. Nach vollständiger Zersetzung bringt man dasselbe in kaltes Wasser, bis es die Temperatur der Luft angenommen hat.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 79.

Maassanalytische Werthbestimmung des Braunsteins mit Wasserstoffsuperoxyd.

Baumann[1]) benutzt die Seite 394 erwähnte und dort der gasvolumetrischen Bestimmung zu Grunde gelegte Reaction zu einer Titrirmethode, indem er den Braunstein auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Gehalt einwirken lässt und den Ueberschuss mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

Als Permanganatlösung dient eine solche, welche 6 bis 10 g Salz im Liter enthält und deren Titer nach einer der gebräuchlichen Methoden ermittelt und gleich auf Mangansuperoxyd berechnet wurde.

Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd ist für die directe Verwendung zu concentrirt. Man titrirt 5 ccm desselben mit der Permanganatlösung und berechnet, wie viel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zuzusetzen ist, damit ein Volumen Wasserstoffsuperoxyd ein gleiches Volumen Permanganat zu zersetzen vermag. Betrug das verbrauchte Permanganat z. B. 45 ccm, so sind je 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure zu verdünnen; das genaue Verhältniss wird dann durch eine zweite Titration festgestellt.

Für die Analyse bringt man 0,4 bis 1 g des feinst gepulverten Braunsteins in einen Kolben oder in ein hohes Becherglas und giebt 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Nachdem man während einer halben Stunde mehrmals umgeschüttelt hat, titrirt man das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsuperoxyd zurück. Hat man 5 bis 10 Proben zugleich zu untersuchen, so ist die erste Probe schon zum Titriren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, und sämmtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen stattgefunden haben, titrirt werden.

Gesetzt, 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd entsprechen 52,5 ccm Permanganat und erfordern nach der Zersetzung der Braunsteinprobe 21,2 ccm Permanganat, so ist der Gehalt der Probe gleich 31,3 mal dem Mangansuperoxydfactor des Permanganats.

Braunsteinproben, welche durch die Zersetzung eine stark braune Flüssigkeit bilden, in der die Endreaction schwer zu erkennen ist, zersetzt man in einem 100 ccm-Kölbchen, füllt nach einer halben Stunde bis zur Marke auf, filtrirt 50 ccm durch ein doppeltes Filter ab, titrirt das Filtrat und verdoppelt die Cubikcentimeter Permanganat, welche zum Zurücktitriren verbraucht wurden.

Enthält der Braunstein irgend welche erhebliche Mengen von Eisenoxydul (z. B. Eisenoxyduloxyd), so ist die Methode nicht anwend-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 73.

bar, weil, infolge von Oxydation des Eisenoxyduls durch Wasserstoffsuperoxyd, ein zu grosser Verbrauch von letzterem stattfindet und somit das Resultat zu hoch ausfallen würde.

Die Kohlensäurebestimmung im Braunstein wird nach dem Austreiben derselben durch verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure, entweder auf gewichtsanalytischem oder gasvolumetrischem Wege ausgeführt.

Wie Seite 387 angedeutet, kann ein Braunstein je nach dem Verhältnisse, in welchem die Manganoxyde vorhanden sind, denselben chlorometrischen Werth haben, aber bei seiner Verwendung verschiedene Mengen Salzsäure zur Zersetzung erfordern. Zur Ermittelung des Salzsäureverbrauches erwärmt man 1 g Braunstein mit 10 ccm starker, gewöhnlicher Salzsäure, deren Säuregehalt mittelst titrirter Natronlauge festgestellt wurde, in einem langhalsigen Kolben, den man, um Säureverlust zu vermeiden, mit einem Rückflusskühler versieht, verjagt das freie Chlor durch Erhitzen und titrirt nach dem Erkalten und Verdünnen die nicht verbrauchte Säure mit derselben Natronlauge. Die Neutralisation ist beendet, sobald die braunen Flocken von Eisenhydroxyd, welche sich bilden, beim Umschütteln nicht mehr verschwinden.

Bestimmung verschiedener Oxydationsstufen des Mangans neben einander.

Nimmt man an, dass als niederes Oxyd neben Superoxyd nur Manganoxyd, Mn_2O_3, im Braunstein enthalten ist, was wohl meist der Fall sein wird, so kann man die Mengen beider Oxyde auf folgende Weise ermitteln. Man bestimmt, wie gewöhnlich, die Chlormenge, welche der Braunstein mit Salzsäure entwickelt, dieselbe werde mit A bezeichnet. Alsdann glüht man eine andere Probe von gleichem Gewicht bis zur lebhaften Weissgluth, wodurch alles Mangan in Oxyduloxyd, Mn_3O_4, übergeführt wird, und bestimmt die Chlormenge, welche die geglühte Probe entwickelt; dieselbe sei B.

Bezeichnet x die in der ersten Probe enthaltene Menge Superoxyd (MnO_2) und a die diesem entsprechende Menge Chlor, ferner y die Menge von Oxyd (Mn_2O_3), und b die letzterem entsprechende Menge Chlor, so ergiebt sich aus der ersten Gleichung, Seite 387, die Proportion:

$$\overset{MnO_2}{87} : \overset{Cl_2}{71} = x : a, \text{ woraus } a = \frac{71}{87} x.$$

Aus der zweiten Gleichung, Seite 387, ergiebt sich:

$$\overset{Mn_2O_3}{158} : \overset{Cl_2}{71} = y : b, \text{ woraus } b = \frac{71}{158} y.$$

Demnach ist:

$$\frac{71}{87} x + \frac{71}{158} y = A \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(I)}$$

Bezeichnet man mit m die Menge Oxyduloxyd, $Mn_3 O_4$, welche beim Glühen von x MnO_2, und mit n die Menge, welche aus $y\,Mn_2O_3$ entsteht, so hat man die Proportionen

$$\overset{MnO_2}{3\,.\,87} : \overset{Mn_3O_4}{229} = x : m; \text{ woraus } m = \frac{229}{261} x;$$

$$\overset{Mn_2O_3}{3\,.\,158} : \overset{Mn_3O_4}{2\,.\,229} = y : n; \text{ woraus } n = \frac{458}{474} y.$$

Aus der dritten Gleichung, Seite 387, folgt endlich

$$\overset{Mn_3O_4}{229} : \overset{Cl_2}{71} = (m + n) : B; \text{ woraus } (m + n) = \frac{229\,B}{71}.$$

Setzt man für m und n ihre vorhin gefundenen Werthe, ausgedrückt in x und y, ein, so erhält man die Gleichung

$$\frac{229}{261} x + \frac{458}{474} y = \frac{229}{71} B \quad \ldots \ldots \quad \text{(II)}$$

Aus den Gleichungen (I) und (II) ergiebt sich

$$x = 2{,}45\,A - 3{,}675\,B,$$
$$y = 6{,}675\,B - 2{,}225\,A.$$

Nickel.

Qualitativer Nachweis.

Aus der grünen, wässerigen Lösung der Nickelsalze fällt Kali- oder Natronlauge hellgrünes Nickelhydroxydul, $Ni(OH)_2$, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich und beim Kochen unveränderlich ist. Der Niederschlag entsteht auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

Fügt man zu der mit Alkali versetzten Nickellösung eine Lösung von Natriumhypochlorit oder Bromwasser, oder auch nur Bromdämpfe, so wird, besonders beim Erwärmen, alles Nickel in schwarzes Nickelhydroxyd, $Ni_2(OH)_6$, übergeführt. Cyankalium, sowie eine Mischung von Ammoniak und Chlorammonium reduciren das schwarze Oxyd, am besten nach Abfiltriren desselben, unter Auflösung zu Oxydul. (Auf das in ähnlicher Weise erzeugte schwarze Kobaltoxyd wirken letztere Körper nicht ein.) Wasserstoffsuperoxyd und Jod oxydiren den durch Alkali erzeugten Niederschlag nicht. (Unterschied von Kobalt.) Ammoniak fällt in ammoniumsalzfreier Lösung ebenfalls Nickelhydroxydul, im Ueberschuss mit blauer Farbe löslich.

Cyankalium erzeugt einen grünlichweissen Niederschlag von Nickelcyanür, $NiCy_2$, löslich im Ueberschuss, unter Bildung von Cyannickelcyankalium, $Ni_2K_4Cy_8$. Aus diesem Doppelsalz wird, auch nach längerem Kochen der Lösung, das Nickelcyanür wieder gefällt, wenn man durch Salzsäure das Cyankalium zersetzt (Unterschied von Kobalt).

Natriumhypochlorit und Brom scheiden aus der alkalischen Lösung des Cyandoppelsalzes das Nickel als schwarzes Hydroxyd ab (Unterschied von Kobalt). Schwefelammonium verändert die Cyandoppelsalzlösung nicht (Unterschied von Kobalt).

Schwefelammonium fällt schwarzes, wasserhaltiges Schwefelnickel, NiS, welches in überschüssigem, gelbem Schwefelammonium etwas löslich ist, weshalb das Filtrat braun gefärbt ist; durch Ansäuern mit Essigsäure wird das gelöste Schwefelnickel wieder gefällt. Unter gewöhnlichen Umständen verläuft die Reaction in dieser Weise, da völlig farbloses Schwefelammonium selten zur Hand ist. Um letzteres herzustellen, kann man das Reagens mit Quecksilber schütteln, oder nach Lecrenier [1]) dasselbe mit Natriumsulfit versetzen. Versetzt man

[1]) Chem.-Ztg. 13, 431, 449 (1898).

z. B. gefärbtes Schwefelammonium mit dem doppelten Volumen einer 10 procentigen Natriumsulfitlösung und erwärmt einige Minuten im Wasserbade, so wird dasselbe entfärbt und bleibt auch an der Luft längere Zeit farblos, indem der Schwefel des Polysulfids sich mit dem Sulfit zu Thiosulfat verbindet.

Durch dieses Reagens wird das Schwefelnickel vollständig abgeschieden, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist; im letzteren Falle tritt auf Zusatz von Ammoniumsalz ebenfalls vollständige Fällung ein. Gegenwart von Ammoniak verhindert, je nach dessen Menge, die Fällung ganz oder theilweise. Schwefelnickel ist in Essigsäure unlöslich, ebenso in verdünnter Salzsäure, besonders in Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Salpetersäure und noch leichter Königswasser lösen es beim Erwärmen. Kaliumsulfocarbonat giebt in concentrirter ammoniakalischer Nickellösung eine dunkel braunrothe bis schwarze, in sehr verdünnter Lösung eine rosarothe Färbung. Letztere Reaction wird zur Erkennung der vollständigen Fällung bei der elektrolytischen Abscheidung des Nickels benutzt.

Die Nickeloxydulverbindungen färben die heisse Borax- oder Phosphorsalzperle violettroth. In der Reductionsflamme wird die Boraxperle, durch Reduction des Oxyduls zu Metall, grau gefärbt.

Qualitative Trennung des Nickels.

Nachdem durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung alle fällbaren Metalle abgeschieden sind, versetzt man das Filtrat mit Salmiak, Ammoniak und Schwefelammonium und erhält so die Sulfide von Zink, Mangan und Nickel. Die dunkle Färbung des Niederschlages und in der Regel die braune Farbe der Lösung, falls gefärbtes Schwefelammonium angewandt wurde, deuten auf die Gegenwart von Nickel. Aus dem Filtrate wird die geringe Menge des gelösten Schwefelnickels durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag schüttelt man mit einer kalten Mischung von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,12) und 3 bis 5 Thln. Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte, wobei Mangan und Zink sich lösen, Schwefelnickel zurückbleibt. Letzteres wird in wenig Königswasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Bromdämpfen, welche man auf die Oberfläche fliessen lässt, in Berührung gebracht. Nickelhydroxyd scheidet sich sofort als schwarzer Niederschlag aus.

Die Löslichkeit des Schwefelnickels in Alkalisulfiden ist von Villiers [1]) näher untersucht und zur Auffindung sehr kleiner Mengen von Nickel neben grossen Mengen Kobalt vorgeschlagen worden. Es gelingt nämlich, sämmtliches Schwefelnickel in Lösung zu bringen, wenn man die Nickellösung mit so viel Weinsäure versetzt, dass auf Zusatz von Natronlauge keine Fällung entsteht, und in diese alkalische

[1]) Compt. rend. 19, 1263 (1894) und 20, 46 (1895).

Lösung in der Kälte Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet. Man erhält alsdann, je nach der Menge des vorhandenen Nickels, eine braun bis schwarz gefärbte Lösung, welche, ohne Rückstand zu hinterlassen, durchs Filter geht.

Kalilauge ist nicht verwendbar, weil diese auch bei Anwesenheit von Weinsäure mehr oder weniger Nickelhydroxydul ausfällt.

Sättigt man eine ammoniakalische Nickellösung mit Schwefelwasserstoff, so wird das Nickel vollständig gefällt und beginnt erst, sich theilweise zu lösen, wenn das gebildete Schwefelammonium, infolge Einwirkung der Luft, Polysulfid enthält.

Eine in der oben erwähnten Weise mit Weinsäure, Natronlauge und Schwefelwasserstoff behandelte Kobaltlösung wird vollständig gefällt.

Stellt man demnach die Reaction in der beschriebenen Weise an, so erhält man, bei Abwesenheit von Nickel, ein gänzlich farbloses Filtrat, während die Gegenwart von nur einigen Tausendsteln an Nickel, im Verhältniss zum Kobalt, sich an der Farbe des Filtrats zu erkennen giebt. Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich eine Verunreinigung der Kobaltsalze des Handels mit Nickel leicht und schnell entdecken.

Ammoniumsalze dürfen nicht zugegen sein. Ferner ist zu beachten, dass sehr verdünnte Lösungen von Kobalt (0,03 bis 0,04 g im Liter) durch die beschriebene Behandlung nicht gefällt werden, dass man also in diesem Falle auch bei Abwesenheit von Nickel ein gefärbtes Filtrat erhalten würde. Zusatz eines grossen Ueberschusses von Natronlauge bewirkt indess vollständige Fällung des Kobalts. Zur quantitativen Trennung ist die Reaction nicht geeignet, weil das gefällte Schwefelkobalt etwas Nickel einschliesst und eine gewisse Menge Kobalt in stark nickelhaltigen Lösungen gelöst bleibt.

Um Nickel neben Kobalt nachzuweisen, z. B. in dem Gemenge der Sulfide der Schwefelammoniumgruppe, verfährt Cavalli[1]) in folgender Weise. Nachdem man aus dem Sulfidgemenge Schwefelzink und -mangan ausgezogen hat (S. 403), löst man die Sulfide von Nickel und Kobalt in Königswasser, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und versetzt die kalte Lösung mit einer Lösung von 1 Thl. Nitroprussidnatrium in 30 Thln. Wasser. Den entstandenen Niederschlag, welcher beide Metalle enthält, behandelt man mit ein wenig Ammoniak, wodurch das Nickel gelöst wird, lässt etwa 5 Minuten lang stehen und filtrirt. Im Filtrate erzeugt Natronlauge einen grünen Nickelniederschlag, welchem man, bei Anwesenheit sehr geringer Mengen, Zeit zum Absitzen lässt. Bezüglich des Verhaltens der einzelnen Metalle macht der Autor folgende Angaben. Eine Lösung mit wenigstens 1 Thl. Kobalt in 800 Thln. Wasser wird sofort schön rosenfarbig gefällt. Enthält die Lösung weniger als $^1/_{1000}$ bis $^1/_{4000}$

---

[1]) Gazetta chimica italiana 27, II, 95 (1897).

Kobalt (letzteres Verhältniss giebt die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction an), so braucht die Fällung 5 Minuten bis 1 Stunde Zeit.

In einer Nickellösung mit wenigstens 1 g Metall in 1000 Thln. Wasser entsteht sofort ein weisslicher Niederschlag. In verdünnteren Lösungen mit $^1/_{2000}$ bis $^1/_{10000}$ (Empfindlichkeitsgrenze) entsteht die Fällung nach 5 bis 30 Minuten.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Nickels.

Die gewöhnlichste Methode der Bestimmung besteht darin, die Nickellösung in eine kochende 10 procentige Natronlauge einzutragen, einige Minuten zu kochen und den Niederschlag von Nickelhydroxydul nach dem Auswaschen mit heissem Wasser durch Glühen in Nickeloxydul zu verwandeln. Dasselbe muss nach dem Wägen, durch nochmaliges Auskochen auf anhaftendes Alkali, und durch Lösen in Salzsäure auf Gegenwart von Kieselsäure oder Thonerde geprüft werden. Letztere können aus der Porcellanschale stammen (Glasgefässe sind nicht zu verwenden), weshalb das Fällen in einer Platinschale den Vorzug verdient.

Soll das Nickeloxydul als solches gewogen werden, so muss jede Reduction sowohl durch die Filterkohle als durch reducirende Gase vermieden werden. Eventuell glüht man von neuem nach Befeuchten mit Salpetersäure. Hierbei kann indess der umgekehrte Fall eintreten, dass nämlich infolge Bildung von höherem Oxyd ein zu hohes Gewicht gefunden wird. Es empfiehlt sich daher, durch die nachstehend beschriebene Operation das Gewicht zu controliren. Will man das Nickel als Metall wägen, so reducirt man das Oxydul im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome. Auf dieselbe Weise können die Halogenverbindungen des Nickels zu Metall reducirt werden.

Die Fällung als Nickelsulfür kommt in der Regel nur bei Trennungen zur Anwendung. Zur Wägung eignet sich die Verbindung nicht, weil sie nach dem Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome keine constante Zusammensetzung hat.

Die Schwierigkeit bei der Fällung, welche darin besteht, dass sich leicht etwas Schwefelnickel im Schwefelammonium auflöst, wurde schon S. 402 erwähnt. Fresenius bezeichnet als Hauptbedingungen für die gute und vollständige Fällung die Gegenwart von Salmiak in der zu fällenden Lösung und die vollständige Abwesenheit von freiem Ammoniak im Schwefelammonium, welch letztere er als Grund für das Gelöstbleiben des Schwefelnickels angiebt. Demnach wäre als Fällungsmittel ein farbloses oder hellgelbes Schwefelammonium zu verwenden, welches kein freies Ammoniak enthält, d. h. ein mit Schwefelwasserstoff gut gesättigtes Ammoniumsulfhydrat, und ein Ueberschuss des Reagens zu vermeiden.

Dagegen fand Lecrenier[1]), dass auch ammoniakfreies Ammonium-

[1]) Loc. cit., vergl. S. 402.

sulfhydrat, wenn es mit Schwefel gesättigt ist, Nickelsulfid vollständig auflöst. Da andererseits durch Quecksilber entfärbtes, also kein Polysulfid enthaltendes Schwefelammonium Nickel aus beliebig verdünnten Lösungen vollständig ausfällt, so beruht die Löslichkeit des Schwefelnickels auf dem Vorhandensein von Polysulfid (vergl. S. 407) und nicht von Ammoniak, und der Autor neigt zu der Ansicht, dass, analog dem Ammoniumsulfostannat, das mit dem Schwefel des Polysulfids verbundene Nickelsulfid sich mit dem Schwefelammonium zu einem löslichen Ammoniumsulfonickelat verbinde. Diese Ansicht findet auch in der Thatsache eine Stütze, dass das Nickelsulfid, wenn es einmal in Ammoniumpolysulfid gelöst ist, durch Kochen mit einer reichlichen Menge von Natriumsulfit nicht gefällt wird, ähnlich wie dies bei Ammoniumsulfostannat der Fall ist.

Die Fällung des Nickels wird, wie Lecrenier fand, auch bei Anwendung von farblosem Schwefelammonium, in folgenden zwei Fällen beeinträchtigt. Wenn die Lösung genügend verdünnt ist, so entsteht kein Niederschlag; derselbe bildet sich erst auf Zusatz von Chlorammonium oder anderen Ammoniumsalzen zu der braun gefärbten Lösung, aus welchem Verhalten man auf die Existenz von colloidalem Schwefelnickel unter diesen Umständen schliessen darf. Ferner tritt bei Gegenwart einer gewissen Menge von Ammoniak ebenfalls durch farbloses Schwefelammonium sofort keine Fällung ein, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung zeigt auch nicht die für Nickel charakteristische braune Färbung, sondern sie geht von Violett durch Weinroth erst nach einigen Minuten in Braunschwarz über, wonach sie sich trübt und Schwefelnickel ausscheidet. Filtrirt man diesen Niederschlag ab, so erhält man ein vollständig farbloses Filtrat, welches aber beim Erwärmen eine neue reichliche Fällung von Schwefelnickel liefert, so dass also unter gewissen Umständen eine farblose Lösung gleichzeitig ein Nickelsalz und Schwefelammonium enthalten kann.

Auf Grund der erwähnten Thatsachen hat nun Lecrenier die genauesten Resultate bei der Fällung des Schwefelnickels unter folgenden Bedingungen erhalten. Das Schwefelammonium wird, wie S. 402 angegeben, entfärbt. Die Nickellösung darf nicht mehr als ca. 0,1 g Nickel in 200 ccm enthalten. Ist dieselbe verdünnter, so genügt der Zusatz von einigen Gramm Ammoniumchlorid, -carbonat oder -acetat, um vollständige Fällung zu erzielen. Hat man eine ammoniakalische Lösung, so vertreibt man zweckmässig den grössten Theil des Ammoniaks durch Kochen und leitet sodann, behufs Sättigung der letzten Spuren von Ammoniak, Kohlensäure ein. Man kann auch das Ammoniak durch eine Säure neutralisiren und dann die Flüssigkeit durch Ammoniumcarbonat wieder alkalisch machen.

Der abfiltrirte, sorgfältig gewaschene Niederschlag wird in Königswasser gelöst und das Nickel entweder durch Natronlauge gefällt oder besser durch Elektrolyse (s. weiter unten) abgeschieden.

Umwandlung des Nickelsulfids in Nickeloxydul mittelst ammoniakalischen Quecksilbercyanids nach Schmidt[1]). Dass die Löslichkeit des Nickelsulfids durch die Gegenwart von Polysulfiden im Schwefelammonium bedingt ist, wurde auch von Schmidt bestätigt, welcher zur Erreichung einer quantitativen Fällung von Schwefelnickel folgendermaassen verfährt. Zu der reichlich mit Ammoniumnitrat versetzten Nickellösung fügt man nur so viel Ammoniak, dass dieselbe eine schwach bläuliche Farbe annimmt, erhitzt zum Sieden und giebt überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser hinzu, wodurch nach kurzem Aufkochen alles Nickel in Form eines voluminösen, leicht filtrirbaren Niederschlages abgeschieden und die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Man filtrirt die noch siedend heisse Lösung, wäscht das Nickelsulfid ohne Unterbrechung mit Schwefelwasserstoff, dem man etwas Ammoniumnitrat zugefügt hat, aus, bringt dasselbe feucht sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel und übergiesst mit so viel einer in der Kälte gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid in concentrirtem Ammoniak, dass Filter und Niederschlag eben davon bedeckt werden. Hiernach dampft man auf einer Asbest- oder Eisenplatte zur Trockne, erhitzt zunächst vorsichtig mit der Bunsenflamme, bis keine Dämpfe mehr entweichen, darauf mit voller Flamme und zuletzt über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz. Der Rückstand ist Nickeloxydul.

Hinterlässt die Cyanidlösung beim Glühen ihres Verdampfungsrückstandes einen Rückstand, so bestimmt man dessen Menge, auf ein bekanntes Volumen bezogen, und verwendet zur Analyse abgemessene Volumen der Lösung, damit man die Verunreinigungen in Rechnung ziehen kann. Das Quecksilbercyanid lässt sich auch durch Umkrystallisiren leicht rein darstellen.

Bei der Umsetzung des feuchten Nickelsulfids mit dem Quecksilbercyanid bildet sich Nickelcyanid und Quecksilbersulfid. Letzteres verflüchtigt sich leicht beim Glühen, während ersteres zu Metalloxyd verbrennt. Die Entzündung der entweichenden Gase muss vermieden werden. Der Umstand, dass die Umsetzung durchaus quantitativ verläuft, beweist, dass sich bei dem Process kein Quecksilberrhodanid bildet, da letzteres beim Glühen schwer flüchtiges Mellon hinterlassen würde. Ebensowenig bildet sich beim Erhitzen des überschüssigen Quecksilbercyanids schwer flüchtiges Paracyan. Bezüglich des letzteren, für das Verfahren wichtigen Punktes hat der Autor durch directe Versuche festgestellt, dass eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid beim Eindampfen und Verglühen überhaupt keinen Rückstand hinterlässt, eine Thatsache, welche bis dahin nicht bekannt war.

Die Methode lässt sich in derselben Weise auf die Umwandlung der Sulfide von Kupfer, Zink und Wismuth anwenden. Da das mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid behandelte Wismuthsulfid aber

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1624 (1894).

beim Glühen theilweise zu Metall reducirt wird, so ist es nöthig, den Trockenrückstand, nachdem man ihn bis zum aufhörenden Verglimmen mit kleiner Flamme erhitzt hat, in schwefelsäurefreier Salpetersäure zu lösen und nach deren Verdampfen das Erhitzen in der oben beschriebenen Weise, zuletzt bis zum Schmelzen des Wismuthoxyds, über dem Gebläse zu bewirken.

Elektrolytische Bestimmung des Nickels.

Man löst unter Erwärmen in der etwa 25 ccm betragenden Lösung 6 bis 8 g Ammoniumoxalat auf, verdünnt auf 100 bis 120 ccm und elektrolysirt die in einer mattirten Platinschale befindliche, auf 60 bis 70° erwärmte Lösung mit einer Stromdichte von ca. 1 Amp. bei etwa 3 bis 4 Volt Elektrodenspannung. Das Metall scheidet sich in etwa drei Stunden als heller, dichter Ueberzug auf der Kathode ab. Das Ende der Reaction prüft man mit Schwefelammonium oder mit Kaliumsulfocarbonat. Nach vollständiger Abscheidung giesst man die Lösung sofort ab, spült die Schale dreimal mit je 5 ccm kaltem Wasser aus, hierauf dreimal mit absolutem Alkohol, trocknet bei 70 bis 80° im Luftbade und wägt (Methode des Verfassers; s. dessen S. 3 citirtes Werk).

Fresenius und Bergmann[1]) fällen das Nickel aus ammoniakalischer Lösung. Enthält die Lösung etwa 0,5 g Metall, so trägt man dieselbe in eine Mischung von 15 bis 20 ccm Ammoniumsulfat (300 g Salz im Liter) und 40 ccm Ammoniak (0,96 spec. Gewicht) ein; beträgt die Menge Nickel 0,5 bis 1 g, so erhöht man die Ammoniakmenge auf 60 ccm. Die auf 150 bis 170 ccm verdünnte Lösung elektrolysirt man kalt mit einem Strome von höchstens $ND_{100} = 0,7$ Amp., am besten unter Umrühren. Die Operation ist in zwei bis drei Stunden beendet und soll nicht unnöthig verlängert werden, weil sich sonst Schwefelmetall bilden kann. Die Genannten empfehlen, das Nickel in der Form von Sulfat anzuwenden, da Chloride und Nitrate schädlich wirken (bezüglich der Chloride siehe weiter unten die Beobachtungen Oettel's). Ebenso ist die Anwesenheit von Magnesiumsalzen, Weinsäure und von grösseren Mengen Citronensäure auszuschliessen. Phosphate beeinträchtigen die Fällung nicht.

Oettel[2]) hat nachgewiesen, dass die Anwesenheit von Chloriden mit Unrecht für schädlich gehalten wird, dass dagegen Nitrate die Fällung erheblich stören und dass es schwierig ist, die Salpetersäure vollständig zu entfernen. Um letzteres mit Sicherheit zu bewirken, verdampft Oettel die salpetersaure Lösung im Becherglase fast zur Trockne und kocht alsdann den Rückstand in einem langhalsigen Kolben mehrmals mit concentrirter Salzsäure ein, bis die Salpetersäurereaction mit Diphenylamin nicht mehr eintritt. Bei kleinen Mengen von Nickel-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 19, 314 (1880). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1, 192 (1894/95).

nitrat kommt man am raschesten zum Ziel, wenn man den mit Kalilauge gefällten Niederschlag, nach dem Auswaschen, in Salzsäure löst. Grössere Mengen von Nickelnitrat verwandelt man am besten durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat und elektrolysirt, wie vorhin angegeben.

Die salzsaure Lösung wird mit so viel Ammoniak (0,92 spec. Gewicht) versetzt, dass wenigstens 10 Volumproc. freies Ammoniak vorhanden sind; bei geringerem Zusatz scheidet sich schwarzes Nickeloxyd auf der Anode ab. Die Menge des anwesenden Chlorammoniums ist von keinem wesentlichen Einfluss, nur muss dieselbe zur Bildung des Doppelsalzes hinreichend sein; ein gutes Verhältniss ist 10 g Salmiak auf 1 g zu fällendes Nickel. Stromstärke $ND_{100} = 0{,}4$ Amp., Dauer sieben bis acht Stunden. Die Methode gestattet grössere Mengen, bis zu 1 g und selbst 2 g Nickel als weissen, gut haftenden Niederschlag abzuscheiden. Von Wichtigkeit für die Bildung eines gut haftenden Metallüberzuges ist die gleichmässige Spannung an allen Theilen der Kathode, wie eine solche bei Anwendung der Platinschale leicht erreicht wird. Denselben Zweck erreicht Oettel durch Anwendung einer Kathode in Gestalt eines Platinblechs und einer gabelförmigen, in zwei schraubenförmig gewundenen Platindrähten endenden Anode (Fig. 32). Hierbei leistet auch die von Winkler kürzlich angegebene netzförmige Platinkathode (S. 79) gute Dienste [1]).

Fig. 32.

8 cm

5,5 cm

[1]) Eine von Paweck in der Chem-Ztg. 24, 856 (1900) gegen Cl. Winkler veröffentlichte Beanspruchung der Priorität auf die Anwendung von netzförmigen Elektroden (vergl. S. 79 u. 333) dreht sich in ihrem sachlichen Theile um die Frage, ob Drahtnetz oder Blech zur gleichförmigen Abscheidung der Metalle den Vorzug verdient. Es wird von Paweck einerseits nicht bestritten, dass die von einer Firma unter dem Namen Winkler'sche Elektrode eingeführte Form von Winkler herrührt, und andererseits wird bezeugt, dass Winkler in einem Briefe „in der liebenswürdigsten Weise erklärt hat, dass er mit seiner Arbeit gewiss nicht in die Oeffentlichkeit getreten wäre, wenn er von dem Inhalte des von Paweck auf dem Congress für angewandte Chemie in Wien gehaltenen Vortrages Kenntniss gehabt hätte".

Zur Sache selbst gestatte ich mir zu bemerken, dass der Gedanke, netzförmige Metalloberflächen an Stelle von glatten zur Erzielung eines gleichmässigen Metallniederschlages anzuwenden, doch wohl vor Paweck's Veröffentlichung dem einen oder anderen Fachmann gekommen sein kann. So habe ich schon vor mehr als 12 Jahren eine Meidinger'sche Batterie, von welcher zum Zwecke galvanometrischer Messungen ein möglichst constanter Strom verlangt wird, anstatt mit den üblichen Cylindern aus Kupferblech, mit solchen aus Kupferdrahtnetz versehen und damit den beabsichtigten Zweck, nämlich eine möglichst vollständige Depolarisation durch eine möglichst gleichförmige Abscheidung des Kupfers, in vollstem Maasse erreicht. Sobald die Maschen des Netzes sich zu schliessen beginnen, wird der Cylinder durch ein neues Drahtgewebe ersetzt. Diese Batterie functionirt noch heute in den Anderlechter Phosphorbronzewerken, damals von G. Montefiore Levi, bei Brüssel. (Cloeren.)

Bezüglich der Prüfung der Flüssigkeit auf vollständige Ausfällung bemerkt Oettel, dass bei einem Volumen von 50 bis 100 ccm das Ende der Fällung in einer kleinen Probe mit Schwefelammonium erkannt werden kann. Dagegen kann weniger als 0,001 g Nickel in 200 ccm ammoniakalischer Lösung auch nicht mehr mit Ammoniumsulfocarbonat nachgewiesen werden. Es bleibt in diesem Falle nichts übrig, als die ganze Flüssigkeit auf Zusatz von etwas Sulfocarbonat stark zu concentriren, wobei vorhandenes Nickel sich als Sulfid in schwarzen Flittern oder als Beschlag auf der Glaswand abscheidet. Will man dasselbe bestimmen, so fügt man, ohne zu filtriren, Bromwasser hinzu, übersättigt nach erfolgter Lösung mit Ammoniak und elektrolysirt abermals.

Quantitative Trennung des Nickels.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in mineralsaure Lösungen bleibt das Nickel gelöst, während die sämmtlichen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, mit Ausnahme von Wolfram und Vanadin, gefällt werden (s. w. unten).

Zur Trennung von einzelnen Metallen sind specielle Methoden bequemer. So wird man Blei als Sulfat, Silber als Chlorid, Wismuth als Oxychlorid abscheiden.

Die Trennung des Nickels vom Blei kann nach Jannasch (s. dessen S. 384 citirtes Werk) in der Weise geschehen, dass man die schwach salpetersaure Lösung der Metalle in eine Mischung von 50 ccm Wasser, 40 bis 50 ccm Ammoniak und 50 ccm 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd unter Umrühren tröpfelt. Nach drei- bis sechsstündigem Stehen in der Kälte und häufigem Umrühren filtrirt man das Bleisuperoxyd ab und wäscht es mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 6 bis 8 Vol. Wasser vollständig aus. Der Niederschlag wird, wie beim Blei angegeben, weiter behandelt.

Ist ein Sulfat in der Lösung vorhanden, so versetzt man die salpetersaure Lösung zunächst mit 5 ccm Eisessig und 15 ccm concentrirtem Ammoniak, um das Bleisulfat in Lösung zu halten.

Das ammoniakalische Nickelfiltrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung auf etwa 250 ccm verdünnt und kochend mit 4 g Hydroxylaminchlorid (in Lösung) versetzt. Darauf fällt man mit Natronlauge, setzt behufs vollständiger Fällung das Kochen noch einige Minuten lang fort, verdünnt und filtrirt. Der Zusatz von Hydroxylamin hat den Zweck, den Niederschlag von Nickelhydroxydul leichter filtrirbar zu machen.

In derselben Weise kann Wismuth von Nickel getrennt werden. Die Behandlung des gefällten Wismuthsuperoxyds ist bei Wismuth angegeben.

Kupfer kann als Sulfür auch durch Natriumthiosulfat gefällt werden, wonach man im Filtrate den Ueberschuss des Fällungsmittels durch

Verdampfen mit Salpetersäure zersetzt. Durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff erhält man gewöhnlich nickelhaltiges Schwefelkupfer; aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, das Kupfer als Rhodanür zu fällen.

Auf elektrolytischem Wege lässt sich Nickel von Kupfer in derselben Weise wie Mangan von Kupfer trennen (S. 386). Aus der vom Kupfer befreiten oxalathaltigen Lösung kann man das Nickel nach dem Versetzen mit Ammoniak direct elektrolytisch abscheiden.

Die Trennung vom Kupfer kann auch in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung geschehen. Erstere ist vorzuziehen, weil nach erfolgter Abscheidung des Kupfers die Lösung auf Zusatz von Ammoniak zur Elektrolyse des Nickels geeignet ist, während Salpetersäure zuerst verjagt werden müsste.

Quecksilber scheidet man, falls es als Oxydul vorhanden ist, durch Salzsäure ab. Quecksilberoxydsalze müssen, um als Chlorür gefällt zu werden, vorher durch phosphorige Säure reducirt werden. Handelt es sich nur um Entfernung, nicht um Bestimmung des Quecksilbers, so verjagt man dasselbe durch Glühen.

Zinn scheidet man in Legirungen durch Salpetersäure, in Lösungen durch Natriumsulfat ab (s. Zinn).

Arsen und Nickel trennt Jannasch durch Eintröpfeln der salpetersauren Lösung in ein Gemisch von gleichen Volumen reiner, 40 proc. Natronlauge und 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd. Nach halbstündigem Erwärmen verdünnt man stark und filtrirt das Nickelhydroxydul (vergl. S. 402) ab. Zur Bestimmung des Arsens säuert man das Filtrat mit Salpetersäure an, dampft stark ein und versetzt die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung mit Magnesiamischung.

Arsen kann auch nach der modificirten Fischer'schen Methode abdestillirt werden (s. Arsen).

Gold reducirt man durch Oxalsäure.

Platin wird als Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid gefällt.

Selen und Tellur lassen sich leicht durch Reduction mittelst schwefliger Säure abscheiden.

Wolfram kann entweder direct als Wolframsäure abgeschieden oder vorher mit Quecksilberoxydulnitrat gefällt werden.

Vanadin wird als Ammoniumvanadat getrennt. Bei complicirteren Trennungen wird dasselbe oft vorher im Chlorstrome verflüchtigt.

Trennung des Nickels von Zink.

Für die häufig vorkommende Trennung des Nickels von Zink giebt es verschiedene Methoden.

Statt der früher üblichen, selten reines Schwefelzink liefernden Trennung durch Schwefelwasserstoff in schwach essigsaurer Lösung, führt Hampe[1]) die Trennung in ameisensaurer Lösung aus. Eine

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 588 (1885).

saure Lösung der Metalle wird mit Ammoniak übersättigt, mit Ameisensäure neutralisirt und dann mit 15 bis 20 ccm Ameisensäure (spec. Gewicht 1,2) auf 250 bis 500 ccm Flüssigkeit versetzt. Leitet man nun Schwefelwasserstoff in die heisse Flüssigkeit ein, so fällt das Schwefelzink als körniger Niederschlag aus, der sich rasch und klar filtriren lässt. Als Waschflüssigkeit benutzt man Schwefelwasserstoffwasser, dem man etwas Ammoniumformiat und Ameisensäure zugesetzt hat. Nur bei grösseren Mengen von Nickel wird eine Spur desselben mitgefällt, deren Gegenwart sich an einer röthlichbraunen Färbung des Niederschlages erkennen lässt. Wird eine zweite Fällung für nöthig gehalten, so löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, fügt wieder Ammoniak und Ameisensäure hinzu und fällt von neuem. Beim Fällen von Schwefelzink in heisser Lösung setzt sich stets ein Häutchen von Sulfid so fest an die Glaswand, dass es durch Abreiben nicht zu entfernen ist. Man löst dasselbe nach dem Ausspülen des Glases in etwas Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium und darauf mit Ameisensäure bis zur sauren Reaction, und giesst das Ganze zu dem auf dem Filter befindlichen, bereits ausgewaschenen Niederschlage. Der Niederschlag hat nach dem Trocknen eine mehlige Beschaffenheit und lässt sich daher leicht vom Filter entfernen, um im Wasserstoffstrome geglüht zu werden.

Zur Bestimmung des Nickels wird dasselbe zunächst als Schwefelnickel ausgeschieden.

von Berg[1]) hat ebenfalls die Fällung und Trennung des Zinks in ameisensaurer Lösung untersucht und gute Resultate erhalten. Dieser Autor ging bei der Auswahl der Säure, sowie bei der Feststellung der zuzusetzenden Säuremengen von theoretischen Betrachtungen aus. Was zunächst die Natur der anzuwendenden Säure anlangt, so muss letztere einerseits schwach genug sein, um die vollständige Ausfällung des Schwefelzinks zu ermöglichen, andererseits aber so stark sein, dass sie die Ausfällung des Nickels verhindert. Nach den von Ostwald ermittelten Werthen für die relative chemische Affinität der Säuren hat, wenn man die Affinität der Salzsäure gleich 100 setzt, die Essigsäure den Werth 1,23, Ameisensäure den Werth 3,9 und Monochloressigsäure den Werth 7,0. Auf Grund dieser Zahlen wurden Versuche mit den beiden letztgenannten Säuren angestellt, deren Ergebnisse noch besser als die von Hampe erzielten waren, obgleich v. Berg in Bezug auf die Menge der erforderlichen Säure Beobachtungen machte, welche mit den von Hampe gemachten nicht ganz übereinstimmen. Indem nämlich v. Berg von dem von Ostwald gefundenen Gesetz, wonach bei grösserer Verdünnung die Wirkung der Säuren zunimmt, ausging, vermehrte er, unter Beibehaltung derselben Menge von Ameisensäure, die Menge des Wassers und gelangte auf diese Weise zu den

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 512 (1886).

besten Bedingungen für die Trennung, wenn die Lösung in 360 ccm (mit ca. 0,12 g Zn) nur 3 ccm freie Ameisensäure (spec. Gewicht 1,2) enthielt, während Hampe bei einem Flüssigkeitsvolumen von 250 bis 500 ccm (mit ca. 0,5 g Zn) unreines Schwefelzink erhielt, wenn die Menge freier Ameisensäure weniger als 15 ccm betrug. Das Verfahren gestaltet sich folgendermaassen. Die neutrale Lösung der beiden Metalle, welche die angegebene Concentration hat, wird auf 50 bis 60° C. erwärmt und darauf mit annähernd der Hälfte der dem vorhandenen Zink äquivalenten Menge ameisensauren Natrons versetzt; nach Hinzufügen von 3,6 ccm Ameisensäure leitet man alsdann einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten des Gases durch die Lösung. Der Zusatz des Natriumformiats dient zum Binden der freiwerdenden Schwefelsäure; ein grosser Ueberschuss des Salzes ist jedoch zu vermeiden, weil die Wirkung der freien Ameisensäure durch die Gegenwart ihrer Salze bedeutend geschwächt wird. Sobald sich die Flüssigkeit einigermaassen geklärt hat, wird filtrirt und der Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem ungefähr 1 Proc. freie Ameisensäure zugefügt wurde, ausgewaschen. Es ist nicht rathsam, dem Niederschlag längere Zeit zum Absitzen zu gönnen, weil alsdann leicht eine Spur Nickel mitfallen kann. Dadurch, dass man nicht in siedender Lösung fällt und dem am Glase festhaftenden Schwefelzink nicht die Zeit lässt, einzutrocknen, gelingt es, das Glas durch Abreiben rein zu erhalten.

In monochloressigsaurer Lösung gelingt die Trennung noch leichter und sicherer. Man setzt zu der wie oben erwärmten Lösung von ca. 0,3 g Zinkoxyd in 450 ccm Wasser 4 ccm Ammoniak (34 g NH_3 im Liter), darauf 7 ccm Monochloressigsäure (378 g $CH_2ClCOOH$ im Liter) und verfährt wie vorhin. Nach erfolgter Fällung wird sofort filtrirt, ohne das Absetzen des Niederschlages abzuwarten.

Zur Trennung kleinerer Mengen Nickel von grösseren Mengen Zink, z. B. in den Fällen, wo Nickel nur als Verunreinigung vorkommt, wie in Messing, versetzt Beilstein[1]) die Lösung, welche die Metalle als Sulfate oder Nitrate enthalten muss, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und säuert darauf mit reiner Citronensäure an. (Essigsäure ist eine zu schwache Säure, um die Fällung des Nickels zu verhindern, vergl. auch v. Berg, S. 412.) Nachdem man die Flüssigkeit so weit mit Wasser verdünnt hat, dass 1 g Substanz in 1 Liter enthalten ist, leitet man fünf bis zehn Minuten lang Schwefelwasserstoff in die kalte Lösung ein. Man kann die Fällung als vollständig betrachten, wenn die Lösung nach halbstündigem Stehen noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht; wenn nicht, so wird das Durchleiten fortgesetzt, bis der Geruch beim Stehen nicht wieder verschwindet. Längeres Einleiten würde zur Folge haben, dass Schwefelnickel mit-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1715 (1878).

gefällt wird. Nach 24 stündigem Stehen in der Kälte wird das Schwefelzink abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser, dem man etwas Ammoniumnitrat zugefügt hat, gewaschen und als solches gewogen.

Alt und Schulze[1]) trennen Nickel und Zink durch Schwefelwasserstoff in stark bernsteinsaurer Lösung. Diese Methode hat den Vorzug, dass stets schneeweisses, nickelfreies Schwefelzink erhalten wird, mag die Lösung, welche die Metalle in beliebigem Verhältniss enthalten kann, kalt oder heiss gefällt werden und das Einleiten von Schwefelwasserstoff 5 oder 30 Minuten lang dauern. Die bernsteinsaure Lösung darf jedoch keine fremden Salze enthalten, da sonst leicht Schwefelnickel mit ausfällt. Wie diese Bedingung zu erfüllen ist, zeigt die unter den speciellen Methoden (S. 417) angeführte Analyse des Argentans.

Eine andere Trennungsmethode des Nickels von Zink beruht auf dem Verhalten der beiden in Cyankalium gelösten Doppelsalze gegen Kaliummonosulfid. Man versetzt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss und dann mit so viel Cyankalium, dass der entstandene Niederschlag wieder gelöst wird, und fällt das Zink durch Kaliummonosulfid. Obschon Klaye und Deus[2]), welche diese, von Wöhler im Princip angegebene Methode prüften, durch Auswaschen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff bei einmaliger Fällung gute Resultate erhielten, empfiehlt es sich doch, das Schwefelzink, weil es leicht etwas Schwefelkalium zurückhält, in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und das Zink nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs als Carbonat oder Oxalat zu fällen.

Das Filtrat vom Schwefelzink wird zur Zersetzung des Kaliumnickelcyanürs und des Cyankaliums mit Königswasser gekocht, bis alle Blausäure verjagt ist, und das Nickel als Hydroxydul abgeschieden.

Die Zerstörung der Cyanverbindungen im Filtrate ist nicht der einzige Uebelstand, welchen dieses sonst genaue Scheidungsverfahren besitzt. Zunächst muss das anzuwendende Cyankalium chemisch rein und die Lösung desselben frisch bereitet sein, weil Unreinigkeiten des Salzes, sowie die in einer älteren Lösung enthaltenen Zersetzungsproducte die Fällung des Schwefelzinks verlangsamen bezw. unvollständig machen. Aus diesem Grunde benutzte Wöhler Natronlauge und Blausäure. Ferner aber ist der Niederschlag von Schwefelzink, wie immer, wenn er in alkalischer Lösung hervorgerufen wird, voluminös und von schleimiger Beschaffenheit, so dass er die Poren des Filters verstopft, wodurch das Auswaschen sehr zeitraubend wird.

Eine Methode, bei welcher das Nickel zuerst abgeschieden wird, besteht darin, dasselbe durch Natronlauge als Hydroxydul zu fällen (S. 405). Der Niederschlag muss jedoch, nach dem Waschen mit heissem Wasser, wieder gelöst und die Fällung wiederholt werden, da er leicht kleine Mengen von Zink zurückhält.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 3259 (1889). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 197 (1871).

Nach Beilstein[1]) gelingt es auch durch wiederholte Fällung mittelst Natronlauge in ammoniakalischer Lösung nicht, einen zinkfreien Nickelniederschlag zu erhalten.

Eine directe Abscheidung des Nickels, aber auch nur mittelst doppelter Fällung, erhielt Beilstein durch Natriumhypobromit, indem er die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzte und auf Zusatz von Brom kochte (vergl. S. 402). Das gefällte Nickelhydroxyd kann durch directes Glühen in Oxydul, oder durch Glühen in Wasserstoff in Metall übergeführt werden. Handelt es sich um alleinige Bestimmung des Nickels, so kann man das Zink als Chlorid verflüchtigen. Man löst die Oxyde von Zink und Nickel, oder die Carbonate (erhalten durch Fällung mit Natriumcarbonat) in Chlorwasserstoffsäure, verdampft und versetzt den Rückstand mit so viel einer Chlorammoniumlösung, dass auf 0,1 g Zink etwa 2,5 g des Salzes kommen. Verdampft man alsdann zur Trockne und erhitzt den Rückstand schwach, so wird mit dem Chlorammonium alles Zink als Chlorzink verflüchtigt und Nickelchlorür bleibt zurück, welches durch Glühen im Wasserstoffstrome zu Metall reducirt wird.

Trennung des Nickels von Mangan.

Man stellt eine essigsaure Lösung der Metalle her, indem man die mineralsaure mit Natronlauge alkalisch macht und den entstandenen Niederschlag in Essigsäure löst. Nach Zusatz von 30 bis 50 ccm Natriumacetat (1 : 10) auf ca. 1 g Nickel erwärmt man auf 70^0 und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag von Schwefelnickel wird abfiltrirt und gewaschen. Da indess eine geringe Menge Nickel in Lösung bleiben kann, so versetzt man das gesammte Filtrat, nach starker Concentration, mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat und darauf, zum Lösen des mitgefällten Schwefelmangans, mit Essigsäure. Das abfiltrirte Schwefelnickel wird zusammen mit dem Hauptniederschlag nach S. 407 behandelt. Im Filtrate wird Mangan als Sulfür oder nach einem anderen Verfahren gefällt.

Volhard[2]) fällt zur Trennung des Nickels vom Mangan das letztere als Superoxyd und verfährt in folgender Weise. Die nicht zu verdünnte Lösung wird mit Salpetersäure und etwas reinem Quecksilberoxyd versetzt und zum Sieden erhitzt; dann giebt man unter fortwährendem Erwärmen Chlor- oder Bromwasser hinzu, wodurch das Mangan als Superoxyd abgeschieden wird. Der Zusatz des Quecksilberoxyds, welches mit der Salpetersäure Quecksilberoxydnitrat bildet, hat den Zweck, die bei dem Process sich bildende Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure, neben welcher das Mangansuperoxyd nicht bestehen könnte, zu binden. Die vollendete Oxydation giebt sich an der bleibenden Röthung der Flüssigkeit durch Uebermangansäure zu erkennen.

[1]) Loc. cit. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 198, 361 (1879).

Letztere wird durch eine Spur Alkohol reducirt. Tritt die Röthung nicht auf, so erkennt man das Ende der Oxydation daran, dass die vorher trübe braune Flüssigkeit vollkommen klar wird und nach erneutem Zusatz von Chlor oder Brom klar bleibt. Enthält die Lösung etwa 0,1 g Mangan in 50 ccm, so giebt man 15 bis 20 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) und etwa 1 g Quecksilberoxyd hinzu; die vollständige Oxydation erfordert 15 bis 20 Minuten. Das abfiltrirte Superoxyd ist indess nicht frei von Nickel, sondern muss gelöst und nochmals in gleicher Weise gefällt werden. Man kann es entweder durch Glühen in Oxyduloxyd, oder nach dem Lösen in Salzsäure und Verdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat überführen. Eine etwaige geringe Menge von Quecksilberoxyd verflüchtigt sich beim Glühen.

Zur Bestimmung des Nickels verdampft man die vereinigten Filtrate auf Zusatz von reinem Quecksilberoxyd, glüht und erhält so das Nickel als wägbares Oxydul.

Nickel und Mangan lassen sich nach Jannasch in derselben Weise durch Wasserstoffsuperoxyd in natronalkalischer Cyankaliumlösung trennen, wie Zink und Mangan (s. S. 385). Das alles Nickel enthaltende Filtrat vom Mangansuperoxydniederschlage wird auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure bis auf ein ganz geringes Volumen eingedampft, hierauf mit Wasser verdünnt und zur Fällung des Nickels in Natronlauge gegossen. Letzterer setzt man vortheilhaft 10 bis 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu, weil dadurch die Filtration und Auswaschung des Niederschlages befördert wird.

Die Trennung des Mangans von Nickel ist bei einmaliger Fällung eine vollständige. Da aber das Mangansuperoxyd kleine Mengen Natron einschliesst, so muss es in wasserstoffsuperoxydhaltiger Salzsäure gelöst und nach S. 385 von neuem mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd gefällt werden. Durch Glühen wird dasselbe in Oxyduloxyd verwandelt.

Piñerúa[1]) gründet eine Trennung des Nickels von Kobalt und Eisen auf die Unlöslichkeit des Nickelchlorürs in mit Salzsäuregas gesättigtem Aether bei niedriger Temperatur (vergl. das Verfahren von Rothe bei Eisen).

Man löst die Chlorüre in möglichst wenig Wasser und versetzt die Lösung mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salzsäure und (am besten wasserfreiem) Aether. 20 ccm des Gemisches genügen für 0,3 bis 0,4 g Chlorür. Alsdann sättigt man das durch Eis abgekühlte Gemisch mit Chlorwasserstoffgas, wodurch das Nickel in Form eines schweren, gelben, krystallinischen Pulvers abgeschieden wird. Das Nickelchlorür wird mit Aether, welchen man mit Salzsäuregas gesättigt hat, zuerst durch Decantation, nachher auf dem Filter gewaschen und das Nickel nach bekannten Methoden bestimmt.

---

[1]) Compt. rend. **124**, 862 (1897).

Bei der Trennung des Nickels von Eisen ist die ätherische Lösung grün, bei der Trennung von Kobalt intensiv blau gefärbt. Da das gefällte Nickelchlorür hartnäckig etwas Eisenchlorid zurückhält, so muss bei dieser Trennung das Waschen länger fortgesetzt und die Fällung, nach dem Auflösen des gewaschenen Salzes, mehrmals wiederholt werden.

Untersucht man mit Hülfe dieser Methode das käufliche Kobaltchlorür, so erhält man meist eine Fällung von Nickel; erscheint dabei die Farbe der Lösung anstatt rein blau, grünlich blau, so deutet dies auf einen Gehalt an Eisen. Nach demselben Verfahren findet man Eisen und Kobalt im Nickelchlorür des Handels.

Die Trennung des Kobalts von Aluminium kann in derselben Weise, wie die des Eisens von Nickel, durch Aether-Salzsäure vollzogen werden, worin Aluminiumchlorid unlöslich ist.

Die elektrolytische Trennung des Nickels von Mangan gelingt, wenn nur wenig Mangan vorhanden ist, in folgender Weise. Man bildet die Doppeloxalate der Metalle durch Erhitzen der Lösung der Sulfate mit 8 bis 10 g Ammoniumoxalat (auf ca. 1 g Nickel) und elektrolysirt diese Lösung bei 70° mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}5$ Amp. Ein grosser Ueberschuss von Ammoniumoxalat ist erforderlich, um die Ausfällung von Mangansuperoxyd oder Oxyd durch das aus dem Oxalat gebildete Ammoniumcarbonat zu verhindern. Eine flockige Ausscheidung findet erst gegen Ende der Operation statt; dieselbe setzt sich aber nicht fest auf das Nickel ab. Nach beendeter Reduction giesst man die Flüssigkeit ab, spült die Schale mit Wasser und darauf mit absolutem Alkohol aus und entfernt etwaige Spuren von Mangansuperoxyd durch sanftes Abreiben mit Alkohol (Classen).

Die manganhaltige Lösung, welche den Niederschlag suspendirt enthält, wird mit Natronlauge gekocht, bis sämmtliche Ammoniumsalze zerstört sind (vergl. Friedheim, S. 367), und darauf mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd zur Fällung des Mangansuperoxyds versetzt.

Specielle Methoden.

Analyse des Argentans nach Alt und Schulze (vgl. S. 414). Die salpetersaure Lösung des Metalls wird durch Abdampfen vom Ueberschuss der Säure befreit, das Zinnoxyd abfiltrirt und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die genannten Autoren ziehen die letztere Fällungsmethode des Kupfers der durch Natriumthiosulfat oder durch Rhodansalze vor, weil diese Salze die fernere Analyse umständlich machen. Nachdem man das Filtrat durch Eindampfen von Schwefel-

wasserstoff befreit und stark concentrirt hat, neutralisirt man dasselbe annähernd mit Kalilauge, versetzt mit 10 bis 20 Tropfen einer 10 proc. Natriumacetatlösung und fällt das Eisen als basisches Acetat in der Siedehitze. Aus dem Filtrate vom Eisenniederschlag muss die Essigsäure durch Eindampfen mit einer Mineralsäure entfernt werden, da in deren Gegenwart Zink und Nickel bei der nunmehr erfolgenden Fällung durch Natriumcarbonat nicht vollständig ausfallen würden. Der ausgewaschene Niederschlag von Nickel- und Zinkcarbonat wird in Bernsteinsäure gelöst und die Lösung, nach dem Abfiltriren von etwa vorhandenen Papierfasern, auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Bei einer Einwage von 1,5 bis 2 g Metall füllt man zweckmässig auf 500 ccm auf und nimmt 100 ccm der Lösung zur weiteren Analyse. Man versetzt dieselbe mit ca. 5 g Bernsteinsäure und leitet in die mit etwas Wasser verdünnte, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein, so lange, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Nach 24 stündigem Stehen wird das Schwefelzink als solches bestimmt.

Das nickelhaltige Filtrat wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs eingedampft. Da infolge der grösseren Verdünnung die Bernsteinsäure die Ausfällung des Schwefelnickels nicht mehr verhindern kann, so setzt man, um letztere zu vermeiden, der Lösung vor dem Eindampfen etwas Salzsäure zu. In der vom Schwefelwasserstoff völlig befreiten Lösung fällt man das Nickel mit Kalilauge in der Siedehitze. Diese Fällung erfolgt auch bei Gegenwart von viel Bernsteinsäure völlig quantitativ.

Bestimmung der gewöhnlichsten Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels nach Fleitmann[1]. In dem nach Fleitmann's Verfahren mit Magnesiumzusatz hergestellten Metall befinden sich als gewöhnlichste Beimengungen Eisen, Kupfer, Kobalt und geringe Mengen Zink, welche sämmtlich dem Rohnickel entstammen. Nach anderen Verfahren erzeugte Producte enthalten ausserdem häufig Mangan. Man löst 5 g Nickel in Königswasser und zerstört den Ueberschuss an Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure. Bleiben hierbei Kieselsäure und Kohlenstoff zurück, so werden dieselben abfiltrirt und eventuell bestimmt.

Zur Abscheidung des Eisens, dessen Menge in der Regel 1 Proc. nicht übersteigt, als basisches Carbonat, versetzt man die Lösung vorsichtig mit einer hinlänglich verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und kocht. Mit der nöthigen Uebung gelingt es auf diese Weise, das Eisen abzuscheiden, ohne eine wägbare Menge von Kupferoxyd oder Nickeloxydul mitzufällen. Sicherer ist es, der neutralisirten Lösung einen Tropfen Essigsäure zuzusetzen und dann erst zu kochen. Der Eisenniederschlag wird in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 335 (1894).

gefällt und das Hydroxyd durch Glühen in Oxyd verwandelt. Zeigt sich, dass das ammoniakalische Filtrat etwas Kupfer enthält, so kann man letzteres, nach dem Ansäuern, mit Schwefelwasserstoff fällen und das erhaltene Schwefelkupfer der später zu fällenden Hauptmenge hinzufügen.

Das Filtrat vom Eisenniederschlag versetzt man, nach dem Ansäuern mit einem Tropfen Salzsäure, tropfenweise mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, bis alles Kupfer gefällt ist, was man leicht erkennen kann. Jeder Ueberschuss des Fällungsmittels muss vermieden werden, um in der schwach sauren (fast neutralen) Lösung keinen Zink- oder Nickelniederschlag zu erzeugen. Das Schwefelkupfer wird in gewohnter Weise bestimmt.

In die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung leitet man nun in der Kälte Schwefelwasserstoff ein, wodurch Schwefelzink gefällt wird, welches man nach dem Abfiltriren sogleich mit warmer Salzsäure vom Filter löst und dann als Zinkcarbonat abscheidet.

Die Lösung enthält jetzt, neben Nickel, noch Mangan und Kobalt. Die beiden letzteren Metalle werden, nach einem früher von Fleitmann angegebenen Verfahren, zunächst zusammen mit einer geringen Menge Nickel von der Hauptmenge des Nickels getrennt, indem man zu der mit Natriumcarbonat neutralisirten, auf 60 bis 80^0 erwärmten Lösung allmählich eine schwach alkalische Lösung von Natriumhypochlorit zufügt. Hierbei fällt zunächst das Mangan als braunes Mangansuperoxyd, darauf das Kobalt als schwarzbraunes Kobalthydroxyd und erst hierauf beginnt, bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels, die Bildung von tief schwarzem Nickelhydroxyd. Ausser durch diese Farbenveränderung giebt sich die beginnende Fällung des Nickels auch durch eine auffallende Entwickelung von Sauerstoff zu erkennen. Nach dem Kochen und Filtriren des enstandenen Niederschlages ist man sicher, sämmtliches Mangan und Kobalt abgeschieden zu haben.

Zur Trennung des Mangans vom Kobalt und dem mitgefällten Nickel löst man die Oxyde in heisser Salzsäure, verjagt das freie Chlor, verwandelt die salzsaure Lösung durch Zusatz von Natriumacetat in eine essigsaure, und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse Flüssigkeit die Sulfide von Kobalt und Nickel.

Das im Filtrate enthaltene Mangan kann, nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs, direct mit Natriumcarbonat ausgeschieden werden.

Die Sulfide von Kobalt und Nickel werden in Salpetersäure gelöst und ersteres Metall, wie unter Kobalt angegeben, als Kalium-Kobaltnitrit getrennt. Die genaue Trennung der beiden Metalle wird durch die partielle Fällung mittelst Hypochlorit, durch welche eine Concentration des Kobalts erzielt wird, ermöglicht, während geringe Mengen von Kobalt von grossen Mengen Nickel, z. B. im Verhältniss von 1 : 100, nicht genau geschieden werden können. Man hat ferner in der Farbe der salpetersauren Lösung ein Mittel, zu erkennen, ob sämmtliches Kobalt durch Hypochlorit abgeschieden wurde. Ist die

Lösung farblos, so kann man annehmen, dass etwa 3 Thle. Nickel auf 1 Thl. Kobalt vorhanden sind; in diesem Falle ist sämmtliches Kobalt gefällt worden. Ist die erhaltene Lösung roth, so muss man befürchten, dass noch Kobalt in der Hauptnickellösung geblieben ist; es müsste alsdann eine zweite partielle Fällung vorgenommen werden. Eine grünliche Färbung der Lösung zeigt einen grösseren Nickelgehalt an.

Da Ammoniak bei der Fällung der Hydroxyde nachtheilig wirkt, so ist es von Wichtigkeit, jede Anwendung eines Ammoniumsalzes zu vermeiden und alle Neutralisationen nur mit Natrium- oder Kaliumcarbonat zu machen.

Kommen andere als die genannten Verunreinigungen in betracht, so kann man diese nach demselben Gange bestimmen. Spuren von Arsen, Antimon und Zinn finden sich im Eisenniederschlage, Blei im Kupferniederschlage.

Analyse des Nickels nach v. Knorre[1]). Die gewöhnlich zu bestimmenden Verunreinigungen sind Silicium, Kupfer, Eisen, Kobalt. Silicium kommt im geschmolzenen Nickel als solches, im Würfelnickel als Oxyd vor. Seltener sind Schwefel und Kohlenstoff. Magnesium oder Mangan werden bei gewissen Darstellungsverfahren zugesetzt.

Man löst ca. 5 g der Probe in 50 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2), fügt nach erfolgter Lösung 10 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und verdampft bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe. Man löst in Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab, welche auf Reinheit zu untersuchen ist.

Das schwefelsaure Filtrat wird mit 50 bis 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt und erwärmt, wonach das abfiltrirte Schwefelkupfer durch Glühen im Platintiegel in Oxyd übergeführt wird, ein Verfahren, welches bei kleinen Mengen Niederschlag zulässig ist und schnell zum Resultat führt.

Das Filtrat wird nach dem Einengen und Oxydiren des Eisens auf 250 ccm gebracht und in 100 ccm desselben das Eisen durch dreimalige Fällung mit Ammoniak abgeschieden.

In einem anderen abgemessenen Theile (50 oder 100 ccm) fällt man das Nickel und Kobalt auf elektrolytischem Wege in ammoniakalischer Lösung (s. S. 408). Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd wirkt nicht störend. v. Knorre zieht aber einen Zusatz von etwa 5 g Natriumsulfat dem Ammoniumsulfat vor, weil in concentrirter Lösung, in Gegenwart des letzteren, leicht das etwas schwer lösliche Ammonium-Nickelsulfat auskrystallisiren kann. In der von Nickel und Kobalt befreiten Lösung kann das Magnesium bestimmt werden. Die beiden Metalle werden, nach dem Wägen, in Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) gelöst, die Lösung durch Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 268.

von Salpetersäure befreit, und das Kobalt in der mit Salzsäure versetzten Lösung mittelst Nitroso-β-naphtol gefällt (siehe Kobalt).

Bestimmung des Nickels im Nickelstahl nach Ziegler[1]). Das Verfahren beruht auf der Fällung von Eisen, Mangan, Aluminium und ähnlicher Körper durch Ammoniumborat in stark ammoniakalischer Lösung. Der hierbei entstehende Niederschlag ist körnig, setzt sich gut ab und lässt sich leicht auswaschen; Nickel, sowie etwa vorhandenes Kobalt und Kupfer bleiben in Lösung.

Man löst 1 g des Metalls (bei einem Gehalte von 8 bis 10 Proc. Nickel) in einer bedeckten Porcellanschale in Königswasser, verdampft zur Trockne und scheidet durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salzsäure, die Kieselsäure in unlöslichem Zustande ab. Der Rückstand wird mit salzsaurem Wasser aufgenommen und die Kieselsäure abfiltrirt. In einer Platin- oder Porcellanschale hat man inzwischen ein Gemisch von Ammoniumborat mit überschüssigem Ammoniak zum Sieden erhitzt, in welches man die salzsaure Lösung der Substanz langsam unter Umrühren eingiesst. Nach dem Absetzen des Niederschlages decantirt man die klare Lösung auf ein Filter und erwärmt den Rückstand noch einmal mit concentrirtem Ammoniak. Schliesslich wäscht man den Niederschlag wiederholt mit kaltem Wasser aus. Man kann auch die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen bringen und einen aliquoten Theil abfiltriren.

Das Filtrat, welches alles Nickel enthält, wird, wenn nöthig, auf etwa 100 ccm concentrirt und das Nickel durch Natronlauge gefällt. Erscheint eine Reinigung geboten, so löst man das Nickelhydroxydul in Salzsäure und wiederholt die Fällung. Das geglühte und gewogene Nickeloxydul ist auf einen Gehalt an Kieselsäure zu prüfen.

Zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl mittelst Elektrolyse löst Westesson[2]) 1 g des Stahls in 20 ccm Schwefelsäure[3]) vom spec. Gewicht 1,16, kocht einige Zeit, setzt alsdann 5 ccm verdünnte Salpetersäure in kleinen Mengen hinzu und verdampft, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in Wasser unter Erwärmen gelöst, und aus der mit Natriumcarbonat annähernd neutralisirten, auf etwa 400 ccm verdünnten Lösung das Eisen mit Natriumacetat gefällt. Der Niederschlag von basischem Eisenacetat wird gelöst und die Fällung zweimal wiederholt, wobei jedesmal das Volumen der Lösung nicht über 400 ccm betragen soll. Die vereinigten, auf etwa 400 ccm concentrirten Filtrate werden mit 10 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt und einige Minuten lang gekocht, wobei das Mangan sich abscheidet, nach dessen Trennung durch Filtration die Lösung zur Elektrolyse bereit ist (S. 408).

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 285, 143 (1892). — [2]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 16, 110 (1894). — [3]) Westesson löst in Schwefelsäure, weil er die Gegenwart von Chloriden bei der Elektrolyse von Nickellösungen für schädlich hält. Vergl. hierüber Oettel, S. 408.

Die Abscheidung des Mangans erfolgt nur, wenn das Ammoniak zu der heissen Lösung gesetzt wird. Geschieht dieser Zusatz zu der kalten Lösung, so bleibt Mangan gelöst, und dieses scheidet sich bei der Elektrolyse nicht allein als Superoxyd an der Anode, sondern zum Theil auch als Metall mit dem Nickel zusammen aus. Andererseits wird aber beim Fällen des Mangans in heisser Lösung ein Theil des Nickels mitgefällt, derselbe ist jedoch erfahrungsgemäss so gering, dass er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. Die ganze Bestimmung lässt sich in einem Tage bequem ausführen.

Ich bemerke hierzu, dass, in anbetracht des geringen Mangangehaltes im Nickelstahl, die Elektrolyse einfacher in der Art ausgeführt werden kann, dass man die Ausfällung des Mangans während der Operation verhindert, indem man, wie dies bei der Trennung des Nickels von Mangan angegeben wurde (S. 417), die Fällung in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Ammoniumoxalat bewirkt. Hierbei fällt sämmtliches Eisen mit dem Nickel aus, und kann nach dem Auflösen des Niederschlages durch Titration bestimmt werden, wonach sich der Nickelgehalt durch Differenz ergiebt (vergl. Trennung des Eisens von Nickel, unter Eisen).

Bestimmung des Nickels im Nickelstahl auf elektrolytischem Wege nach Ducru[1]). Das Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen. Fällt man eine Lösung, welche Nickel und Eisen, letzteres in Form von Oxyd, enthält, mit Ammoniak, so enthält das gefällte Eisenhydroxyd bedeutende Mengen von Nickel. Dasselbe ist der Fall bei der Abscheidung des Eisens als basisches Acetat. Unterwirft man aber die ammoniakalische Lösung, in welcher sich der Eisenniederschlag befindet, der Elektrolyse, so gelingt es, sämmtliches Nickel auf der Kathode abzuscheiden. Mit dem Nickel schlägt sich immer eine geringe Menge Eisen nieder, auf 0,4 bis 0,5 g Nickel etwa 0,001 bis 0,002 g Eisen. Durch Lösen des Metallbeschlages und Fällen des Eisens mit Ammoniak als Hydroxyd kann die Menge desselben bestimmt und vom Gesammtgewichte in Abzug gebracht werden.

Zur Ausführung der Methode löst man in einer Porcellanschale ca. 0,3 g Nickelstahl in Königswasser und verdampft auf Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure bis zum Auftreten der weissen Dämpfe. Kieselsäure und Kohlenstoff brauchen nicht abfiltrirt zu werden. Man löst in möglichst wenig Wasser, fügt 5 bis 10 g Ammoniumsulfat hinzu und erwärmt, bis eine klare Lösung gebildet ist. Diese giesst man in 60 bis 70 ccm concentrirtes Ammoniak und elektrolysirt mit einer Anfangsstromstärke von 1,5 bis 2,5 Amp.

Es muss hierzu bemerkt werden, dass Ducru sich eines Platintiegels nach Riche als Kathode bedient. Die Dimensionen desselben

[1]) Compt. rend. 125, 436 (1897).

sind derart, dass die Stromdichte pro Quadratcentimeter 25 bis 45 Milliamp. beträgt.

Die Ausfällung ist in etwa 4 Stunden beendet.

Zieht man, wie oben bemerkt, den Eisengehalt des Nickels in Rechnung, so sind die Resultate exact. Der Fehler beträgt indess, wenn man diese Correctur am Resultate nicht anbringt, höchstens 0,5 Proc., wie der Autor an verschiedenen Stahlsorten mit 1 bis 50 Proc. Nickelgehalt constatirt hat.

Kleine Mengen von Phosphor, Mangan und Chrom (letzteres bei einem Versuche bis 2,8 Proc.) stören die Abscheidung des Nickels nicht, obgleich das gefällte Metall Spuren von Mangan enthält. Letzteres wird mit dem Eisen zusammen ausgefällt, wenn man zu der Lösung des abgeschiedenen Nickels etwas Wasserstoffsuperoxyd setzt, alsdann mit Ammoniak alkalisch macht und zum Sieden erhitzt. Der geglühte Niederschlag besteht alsdann aus Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd. Da die beiden Oxyde annähernd denselben Factor für die Umrechnung auf Metall haben (0,7 bezw. 0,72), so kann man ohne Bedenken den einen oder anderen derselben bei der Umrechnung anwenden.

Bei der Prüfung des Verfahrens von Ducru fand B. Neumann[1]), dass der Fehler, welcher durch das Mitfällen von Eisen entsteht, meist so gross ist, dass er selbst für industrielle Zwecke nicht vernachlässigt werden darf. Es wird um so mehr Eisen gefällt, je mehr Eisen in Lösung ist und je länger die Stromeinwirkung dauert. Neumann empfiehlt folgende schnelle Bestimmung des Nickels im Nickelstahl mit Hülfe der Elektrolyse. 2,5 bis 5 g Stahl, je nach dem Nickelgehalt, werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, Brom oder Salpetersäure oxydirt. Die klare gelbe Lösung bringt man in einen Halbliterkolben, versetzt mit Ammoniumsulfatlösung, hierauf mit Ammoniak im Ueberschuss, kocht auf und füllt, nach dem Erkalten, unter kräftigem Umschütteln bis zur Marke. Nach dem Absetzen nimmt man 100 ccm heraus und fügt hierzu noch so viel Ammoniumsulfat, dass dessen Menge etwa 10 g beträgt. Nachdem man die Lösung noch mit 30 bis 40 g Ammoniak versetzt und mit 20 bis 60 ccm Wasser verdünnt hat, elektrolysirt man sie bei 50 bis 60^0 mit einer Stromdichte $ND_{100} = 1$ bis 2 Amp. bei 3,5 bis 4 Volt Elektrodenspannung. Die Abscheidung dauert etwa zwei Stunden. Die Gegenwart von Silicium, Phosphor, Kohlenstoff, Chrom (wenn letzteres nicht als Chromsäure zugegen ist) ist ohne Nachtheil für die Fällung; von Mangan können sich Spuren mit dem Eisen zusammen abscheiden. Der Fehler, welcher durch Nichtbeachtung des Volumens des Eisenniederschlages begangen wird, ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

---

[1]) Chem.-Ztg. 22, 731 (1898).

Kobalt.

Qualitativer Nachweis.

Kali- oder Natronlauge fällt aus den wässerigen, roth gefärbten Lösungen der Kobaltsalze blaues basisches Salz, welches sich beim raschen Erhitzen bei Luftabschluss in rosenrothes Kobalthydroxydul, $Co(OH)_2$, umwandelt. Bei Luftzutritt erhitzt, färbt sich der Niederschlag, unter Sauerstoffaufnahme, olivengrün bis braun.

Das basische Salz ist bei genügender Verdünnung der Flüssigkeit im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Versetzt man aber die Kobaltlösung mit einem Ueberschuss von ganz concentrirter Kalilauge, so löst sich das Hydroxydul zu einer blauen Flüssigkeit auf.

Brom oder Natriumhypochlorit oxydirt den durch Alkali gefällten Niederschlag in der Wärme zu braunschwarzem Kobalthydroxyd, $Co_2(OH)_6$; dieselbe Oxydation bewirken Wasserstoffsuperoxyd und Jod (Unterschied von Nickel). Eine ammoniakalische Chlorammoniumlösung, sowie Cyankalium, lösen den Oxydniederschlag nicht (Unterschied von Nickel); nur wenn grössere Mengen von Nickelhydroxyd zugegen sind, löst er sich mit diesem zusammen in Cyankalium.

Ammoniak fällt ebenfalls blaues basisches Salz, im Ueberschuss mit rother Farbe löslich, welche bei Luftzutritt in Braun übergeht.

Cyankalium fällt bräunliches Kobaltcyanür, $CoCy_2$, im Ueberschuss unter Bildung von Cyankobaltcyankalium, $Co_2K_4Cy_8$, löslich. Versetzt man diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss, so fällt das Kobaltcyanür wieder aus. Kocht man aber die cyankalische Lösung längere Zeit bei Luftzutritt, so enthält dieselbe Kobaltidcyankalium, $Co_2K_6Cy_{12}$, und Salzsäure erzeugt alsdann keinen Niederschlag mehr (Unterschied von Nickel), sondern macht lösliche Kobaltcyanwasserstoffsäure frei.

Die Umwandlung der cyankalischen Lösung findet auch statt durch Kochen in Gegenwart von freier Cyanwasserstoffsäure, welche man durch Versetzen der Lösung mit wenigen Tropfen Salzsäure erzeugt.

Ferner wird Kobaltidcyankalium gebildet, wenn man in die mit Kali- oder Natronlauge versetzte cyankalische Lösung des Cyankobaltcyankaliums Chlor leitet, oder dieselbe mit Natriumhypochlorit oder Bromwasser oxydirt (Unterschied von Nickel).

Auf Zusatz von etwas gelbem Schwefelammonium zu der Lösung des Cyankobaltcyankaliums färbt dieselbe sich blutroth (Unterschied von Nickel).

Versetzt man eine neutrale Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit Essigsäure und darauf mit Kaliumnitrit, so entsteht in concentrirten Lösungen sofort, in verdünnteren nach einiger Zeit, bei schwachem Erwärmen, ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Kaliumkobaltnitrit, welcher sämmtliches Kobalt, aber wechselnde Mengen von Krystallwasser enthält. Die Zusammensetzung des Niederschlages, welche noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, wird am wahrscheinlichsten durch die Formel $Co_2K_6(NO_2)_{12} + 3H_2O$ ausgedrückt, und seine Bildungsweise durch das Schema:

$$2Co(NO_3)_2 + 14KNO_2 + 4C_2H_4O_2 = Co_2K_6(NO_2)_{12} + 4KNO_3 + 4KC_2H_3O_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Zur Nachweisung von geringen Mengen von Kobalt mittelst dieser Reaction verdampft man die Auflösung fast zur Trockne, versetzt, zur Bindung etwaiger freier Mineralsäure, mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss, fügt tropfenweise Essigsäure hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst wird, und fügt dann eine concentrirte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit hinzu. Zur vollständigen Abscheidung geringer Mengen Kobalt muss die Flüssigkeit 12 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen.

Der gelbe Niederschlag ist in Wasser etwas löslich, dagegen nicht in einer Lösung von Kaliumacetat (1 : 9 Wasser), der man etwas Kaliumnitrit zugefügt hat. Eine solche Lösung dient daher zum Auswaschen des Niederschlages. Salzsäure löst denselben leicht auf.

Diese Reaction ist eine der besten zur Unterscheidung und Trennung des Kobalts von Nickel, da das Kalium-Nickelnitrit leicht löslich ist.

Das Kobalt unterscheidet sich ferner vom Nickel durch sein Verhalten gegen Nitroso-β-naphtol in salzsaurer Lösung, in welcher der voluminöse, purpurrothe Niederschlag von Kobalti-Nitroso-β-naphtol unlöslich ist. Diese Reaction dient auch zur quantitativen Trennung des Kobalts vom Nickel (siehe diese).

Nach Ilinski, welcher diese Reaction zuerst studirt hat [1]), wird dieselbe in folgender Weise angestellt.

Die auf Kobalt zu untersuchende Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und erwärmt. Darauf giebt man eine genügende Menge frischer Nitroso-β-naphtollösung in 50 proc. Essigsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Bei Anwesenheit von Kobalt bildet sich der erwähnte Niederschlag sofort, der schwerlich mit etwas anderem verwechselt werden kann. Bleibt die Flüssigkeit dagegen zuerst klar und färbt sich nur röthlich, so können

[1]) Chem.-Ztg. 19, 1421 (1895).

nur Spuren von Kobalt anwesend sein, welche im Alkohol gelöst bleiben. Man muss alsdann die Reaction mit nur wässerigen, angesäuerten Lösungen wiederholen. Die wässerige Nitroso-β-naphtollösung bereitet man sich durch Stehenlassen von destillirtem Wasser über Nitroso-β-naphtol in der Kälte, wobei auf ca. 5000 Thle. Wasser, 1 Thl. der Substanz in Lösung geht. Selbst die geringsten Spuren Kobalt kann man dann bei längerem Stehen an der ziegelrothen Abscheidung, bezw. Trübung erkennen. Ueber die Empfindlichkeit der Probe vergl. S. 433.

Für das Gelingen der Reaction ist es von Wichtigkeit, dass die Lösung unbedingt sauer und das frische Reagens im Verhältniss zum Kobalt stets im Ueberschuss vorhanden ist, damit die nothwendige Oxydation der Kobaltoverbindung zu Kobaltinitroso-β-naphtol stattfinden kann. Deshalb ist es gerathen, die Reaction, je nach den Mengen des Kobalts, mit verschiedenen Mengen des Reagens anzustellen, bald in halb alkoholischen, bald, bei Spuren von Kobalt, in wässerigen Lösungen. Es gelingt alsdann, die Abscheidung von freiem Nitroso-β-naphtol zu vermeiden, welches übrigens sich mit brauner, und nicht mit der schön rothen Farbe der Kobaltverbindung abscheiden würde.

Schwefelammonium fällt schwarzes, wasserhaltiges Schwefelkobalt, in verdünnter Salzsäure unlöslich. Ueber die Löslichkeit des Schwefelkobalts in Schwefelnatrium unter gewissen Bedingungen vergl. Villiers (S. 403).

Die Phosphorsalzperle wird sowohl in der Oxydations- als in der Reductionsflamme intensiv blau gefärbt (Unterschied von Wolframsäure).

Qualitative Trennung des Kobalts.

Im Gang der qualitativen Analyse erhält man durch die S. 403 erwähnte Behandlung den Niederschlag der Sulfide von Kobalt und Nickel, getrennt von allen übrigen Metallen, und durch Erwärmen desselben in Königswasser die Lösung der beiden Metalle. Man verdampft die Lösung zur Trockne, und verfährt genau, wie S. 425 zur Fällung des Kobalts als Kalium-Kobaltnitrit beschrieben wurde. Im Filtrate fällt man das Nickel mit Kali- oder Natronlauge.

Man kann auch die Königswasserlösung, nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure, mit Natriumcarbonat neutralisiren, den entstandenen Niederschlag in Cyankalium lösen und das Kobalt durch längeres Erwärmen mit frisch bereitetem Natriumhypochlorit oder mit Bromwasser in Kobaltidcyankalium überführen, welches gelöst bleibt, während das Nickel als schwarzes Nickelhydroxyd ausfällt. Im Filtrate kann das Kobalt erst dann nachgewiesen werden, wenn man die Lösung mit Schwefelsäure soweit eingedampft hat, dass letztere sich zu verflüchtigen beginnt, weil erst dann die Cyanverbindung des Metalls vollständig zersetzt ist.

Die auf der vollständigen Löslichkeit des Schwefelnickels in Schwefelnatrium beruhende Trennung der beiden Metalle ist S. 403 angeführt worden.

Die Trennung, welche sich auf die Fällung beider Metalle mit Nitroprussidnatrium und die Löslichkeit der Nickelverbindung in Ammoniak gründet, findet sich S. 404 beschrieben.

Die Unterscheidung durch Nitroso-β-naphtol siehe S. 425.

Durrant[1]) beschreibt als neue Reaction auf Kobalt das folgende Verhalten. Fügt man zu einer Kobaltlösung einen Ueberschuss von Natrium- oder Kaliumhydrocarbonat und alsdann Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine grüne Lösung, deren Färbung vermuthlich von einem kobaltsauren Salz herrührt, deren Natur aber zur Zeit noch nicht erkannt ist. Da diese grüne Lösung sich auch in Gegenwart von Nickel bildet, so kann das Entstehen derselben zum schnellen Nachweis von Kobalt neben Nickel dienen.

Eine ähnliche, auf Bildung einer grünen Lösung beruhende Reaction von Kobalt, in Gegenwart von Nickel, erhält Jaworowsky[2]), indem er die neutrale, eventuell mit Natriumcarbonat neutralisirte Lösung mit krystallisirtem Natriumpyrophosphat schüttelt, bis die anfangs entstandene Trübung wieder verschwunden ist. Alsdann wird vom ungelösten Pyrophosphat abgegossen und, wenn nöthig, mit Wasser bis zur völligen Farblosigkeit verdünnt. Werden nun 6 bis 8 ccm dieser Lösung nach Zusatz von 1 bis 1,5 g Natriumcarbonat mit fünf bis acht Tropfen Bromwasser geschüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit, wenn auch nur ganz geringe Mengen von Kobalt vorhanden sind, zumal im auffallenden Lichte betrachtet, schön grün. Aetzalkalien dürfen nicht vorhanden sein, desgleichen ist ein Ueberschuss von Brom zu vermeiden.

Auf die Existenz von grünen Lösungen von Kobaltdoppelsalzen weist schon Krüss hin[3]).

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts.

Beim Fällen und Glühen des durch Kali- oder Natronlauge (s. Nickel, S. 405) erhaltenen Niederschlages entsteht keine bestimmte Oxydationsstufe des Kobalts; man ist daher genöthigt, den Glührückstand durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt zu reduciren. Letzteres muss durch Ausziehen von anhaftendem Alkali mittelst heissen Wassers gereinigt und nochmals im Wasserstoff geglüht werden.

Einen leichter filtrirbaren und auswaschbaren Niederschlag erhält man, wenn man (nach Jannasch) das Kobalt mit einem Gemisch von 10 g Natriumhydroxyd, 10 ccm Wasser und 40 ccm Wasserstoffsuper-

[1]) Chem. News 73, 228 (1896). — [2]) Chem. Centralbl. 1898, I, 144. — [3]) Chem.-Ztg. 13, 113 (1889).

oxyd als schwarzes, wasserhaltiges Oxyd fällt, welches, wie der durch reines Alkali erhaltene Niederschlag, weiter zu behandeln ist.

Durch Glühen im Wasserstoffstrome können Kobaltchlorid, -nitrat und -carbonat ohne weiteres reducirt werden.

Elektrolytische Bestimmung des Kobalts.

Die Abscheidung des Metalls geht in der Lösung des Doppeloxalats unter gleichen Bedingungen vor sich, wie diejenige des Nickels (S. 408).

Ebenso ist alles, was dort über die Fällung des Nickels in ammoniakalischer, mit Ammoniumsulfat versetzter Lösung und in ammoniakalischer Chloridlösung gesagt wurde, direct auf die Fällung des Kobalts anwendbar.

Aus Lösungen, welche Kobalt und Nickel enthalten, werden beide Metalle gleichzeitig abgeschieden.

Quantitative Trennung des Kobalts.

Die S. 410 für Nickel angegebenen Trennungsmethoden sind auch auf Kobalt anwendbar.

Bei der Fällung des Bleies durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd nach Jannasch wird leicht eine Spur Kobalt mitgefällt, weshalb man das Bleisuperoxyd erforderlichenfalls auf dem Filter in einem Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd löst und die Fällung wiederholt.

Zur Bestimmung des Kobalts verdampft man das Filtrat zur Trockne, verjagt den grössten Theil der Ammoniumsalze und fällt die Lösung des Rückstandes mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd nach S. 427.

Arsen kann nach der modificirten Fischer'schen Methode abdestillirt werden. Man kann ferner die, Kobalt und Arsen enthaltende Verbindung mit Salpetersäure oxydiren (um Arsen in Arsensäure überzuführen), die Lösung verdampfen und den Rückstand mit 3 Thln. Kaliumnatriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat schmelzen. Extrahirt man alsdann die Schmelze mit heissem Wasser, so bleibt Kobaltoxyd bezw. -carbonat zurück, während das Arsen als Alkaliarsenat in Lösung geht. Es werden aber sowohl Platin-, wie Porcellantiegel dabei angegriffen.

Eine andere Trennung gründet sich auf die Abscheidung des Kobalts als Hydroxyd durch Chlor oder Brom in der mit überschüssiger Kalilauge versetzten Flüssigkeit, wobei Arsensäure in Lösung bleibt, oder auch durch Wasserstoffsuperoxyd nach Jannasch (vergl. S. 410).

Wenn es nur auf Entfernung, nicht aber auf Bestimmung des Arsens ankommt, so erhitzt man die Substanz mit Schwefel, wodurch Schwefelarsen verflüchtigt wird. Um jedoch die letzten Antheile von

Arsen zu verjagen, muss der Rückstand nach dem Oxydiren mit Salpetersäure und Eintrocknen nochmals mit Schwefel geglüht werden.

Die von Hampe angegebene Trennung von Zink und Nickel (S. 411) in ameisensaurer Lösung ist auch auf die Trennung des Zinks von Kobalt anwendbar. Dasselbe gilt für das Verfahren von v. Berg (S. 412).

Die Verflüchtigung des Zinks als Chlorid kann gegebenenfalls nach dem S. 415 beschriebenen Verfahren ausgeführt werden.

Ueber die Trennung des Kobalts von Zink durch Kaliumnitrit siehe weiter unten die Trennung von Nickel.

Zur elektrolytischen Trennung des Kobalts von Zink hat Vortmann[1]) die Anwendung einer weinsauren Lösung empfohlen. Das Verfahren ist von Waller[2]) in meinem Laboratorium geprüft worden, und giebt befriedigende Resultate.

In der Lösung der Sulfate oder der Kalium- oder Ammoniumdoppelsulfate werden 6 g Seignettesalz und 1 bis 1,5 g Jodkalium gelöst, und die Lösung alsdann mit 10 ccm Natronlauge, welche 2 bis 3 g Natriumhydroxyd enthalten, alkalisch gemacht. Darauf verdünnt man auf 150 ccm und elektrolysirt bei 60 bis 65^0 mit einem Strome von etwa 2 Volt Spannung und 0,05 bis 0,1 Amp. Stärke.

Der Zusatz von Jodkalium und Natronlauge hat den Zweck, die in Salzen mit schwachen Säuren, wie Weinsäure, leicht eintretende Oxydation des Kobalts zu Kobaltoxyd, und die Abscheidung des letzteren an der Anode, wenn auch nicht ganz zu verhindern, so doch erheblich herabzumindern. Da sich immer eine geringe Menge Oxyd bildet, so muss die Anode tarirt und nach dem vorsichtigen Abspülen mit Wasser und Trocknen bei 110^0 gewogen werden, um das Oxyd in Rechnung ziehen zu können. Die in letzterem enthaltene Menge Kobalt beträgt in der Regel weniger als 1 Proc. der ganzen Menge.

In der von Kobalt befreiten Lösung scheidet Vortmann das Zink unter Anwendung von vier Volt Spannung ab.

Die Trennung des Kobalts von Mangan geschieht entweder mit Kaliumnitrit (s. Trennung von Nickel) oder in essigsaurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff (S. 415).

Trennung von Kobalt und Nickel.

Es giebt wenige quantitative Trennungen, für welche eine so grosse Anzahl von Vorschlägen gemacht worden ist, wie für die Scheidung dieser beiden Metalle von einander. Es fehlt auch nicht an kritischen Arbeiten, welche die verschiedenen Methoden einer vergleichenden Prüfung unterziehen. Als solche sind zu erwähnen die Arbeit von Gauhe[3]), die Dissertation von R. Fischer, Beiträge zur

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1, 7 (1894/95). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 243 (1897/98). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 73 (1866).

Trennung des Nickels von Kobalt und zur Bestimmung beider als Sesquioxyde (Berlin 1888), von welcher die Berg- und hüttenmännische Zeitung 47, 454 (1888) einen Auszug brachte, ferner eine Arbeit von Carnot [1]) und von Krauss [2]). Die von Carnot empfohlene Methode ist, wie Friedheim [3]) bemerkt, nach der früher erschienenen Arbeit von R. Fischer nicht empfehlenswerth.

Einwurfsfreie Resultate sind kaum von irgend einer, auch der als gut erkannten Methoden in allen Fällen zu erwarten, und die Praxis begnügt sich daher selten mit der Anwendung einer einzigen Methode, sondern wählt, je nachdem die Metalle in gleicher Menge vorhanden sind oder eines derselben vorherrscht, zunächst das für den Fall geeignetste Verfahren, um alsdann den gewogenen Niederschlag, in welchem nun ein Metall in sehr geringer Menge vorhanden ist, von neuem zu analysiren, wie weiter unten ausgeführt wird.

a) Abscheidung des Kobalts mittelst Kaliumnitrit. Das von N. W. Fischer [4]) zuerst angegebene Verfahren gründet sich auf die Einwirkung einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit auf Kobaltlösungen in Gegenwart freier Essigsäure (vergl. S. 425).

Man kann in etwas verschiedener Weise verfahren. Auf alle Fälle muss die salz- oder die salpetersaure Lösung der Metalle zuerst bis auf ein geringes Volumen (5 bis 10 ccm) concentrirt werden, wonach man den Säureüberschuss mit Kali- oder Natronlauge neutralisirt. Fresenius versetzt nun ohne weiteres, auch wenn durch geringen Alkaliüberschuss eine Fällung entstanden ist, mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit, welche man zuvor mit Essigsäure neutralisirt und von etwa ausgeschiedenen Flocken von Kieselsäure und Thonerde abfiltrirt hat, in genügender Menge, und darauf mit Essigsäure, bis der etwa durch Alkali erzeugte Niederschlag gelöst und die Flüssigkeit entschieden sauer ist.

Man kann auch die Metalllösung mit einem geringen Ueberschuss von Alkali versetzen, zuerst durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig den entstandenen Niederschlag auflösen und dann die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit hinzugeben.

Man lässt die Flüssigkeit mindestens 24 Stunden in der Kälte oder in gelinder Wärme stehen und vermischt dann eine herausgenommene klare Probe mit etwas Kaliumnitrit, um zu sehen, ob nach längerem Stehen sich noch ein Niederschlag bildet. Ist dieses der Fall, so giebt man die Probe in das Glas zurück, fügt eine weitere Menge des Fällungsmittels hinzu und lässt wiederum stehen bis zur vollständigen Ausscheidung.

Der abfiltrirte Niederschlag von Kalium-Kobaltnitrit wird mit einer Lösung von 1 Thl. Kaliumacetat in 9 Thln. Wasser, der man etwas

---

[1]) Compt. rend. 108, 741 (1889). — [2]) Mitth. pharm. Inst. Erlangen, 2. Heft, S. 135 (1889); Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, 227 (1891). — [3]) Chem. Centralbl. 1889, I, S. 706, 707. — [4]) Pogg. Annal. 72, 477 (1847).

Kaliumnitrit zugesetzt hat, ausgewaschen, bis alles Nickel entfernt ist, und dann auf dem Filter in heisser, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure gelöst. Nach dem Verjagen der salpetrigen Säure fällt man das Kobalt mit Natronlauge nach S. 427.

Zur Abscheidung des Nickels aus dem Filtrate wird letzteres mit überschüssiger Salzsäure gekocht und mit Kalilauge gefällt. Das Nickelhydroxydul lässt sich aber wegen der Anwesenheit der beträchtlichen Mengen von Alkalisalzen durch Auswaschen nicht reinigen; es enthält ausserdem Kieselsäure und Thonerde. Das einfachste Verfahren ist, den Niederschlag in Schwefel- oder Salzsäure zu lösen und das Nickel elektrolytisch zu fällen. Der gewöhnliche, gewichtsanalytische Weg wird hier sehr zeitraubend, da nichts anderes übrig bleibt, als den Niederschlag in Salzsäure zu lösen, das Nickel als Schwefelnickel auszufällen, z. B. nach der S. 407 angegebenen Methode, und dieses in Oxydul oder Metall überzuführen.

Die Kaliumnitritmethode setzt die gänzliche Abwesenheit von Kalk, Baryt und Strontian voraus, weil bei deren Anwesenheit eine Verbindung von Kalium-Nickelnitrit und dem Nitrit der alkalischen Erde mit ausgefällt wird. Eine analoge Verbindung fällt in Gegenwart von Blei aus [1]). Das Kaliumnitrit, welches meist durch Erhitzen des Nitrats mit metallischem Blei dargestellt wird, ist daher auf einen Bleigehalt zu untersuchen.

Obwohl die Methode nach den Versuchen von Gauhe und Anderen befriedigende Resultate giebt, sowohl bei Gegenwart von relativ viel Kobalt und wenig Nickel als beim umgekehrten Verhältniss, so benutzt man dieselbe in der Praxis doch hauptsächlich in den Fällen, wo es sich darum handelt, geringe Mengen von Kobalt von relativ beträchtlichen Mengen von Nickel zu trennen.

Dieselbe Methode dient auch zur Trennung des Kobalts von Zink und Mangan.

b) Fällung des Kobalts durch Nitroso-β-naphtol nach Ilinski und v. Knorre [2]). Die Trennung beruht auf dem verschiedenen Verhalten von Kobalt- und Nickellösungen gegen Nitroso-β-naphtol bei Gegenwart von Salzsäure (vergl. S. 425). Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines Kobaltsalzes mit einer essigsauren Lösung von Nitroso-β-naphtol, so bildet sich ein voluminöser, schön purpurrother Niederschlag von Kobaltinitroso-β-naphtol, welcher gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reductionsmittel äussert beständig ist und die Zusammensetzung $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$ hat. Das Kobalt lässt sich in der Verbindung durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen, wohl aber durch Schwefelammonium. 50 proc. Essigsäure löst den Körper in der Siedehitze ein wenig; derselbe scheidet sich aber

---

[1]) Baubigny, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 17, 103 (1890). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 699 (1885); Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 595 (1885).

beim Erkalten vollständig wieder ab. Wird der Niederschlag für sich erhitzt, so verpufft er, während er sich auf Zusatz von Oxalsäure ruhig veraschen lässt (siehe übrigens unten). Wässerige Nickellösungen geben mit dem Reagens einen braunen Niederschlag von Nitroso-β-naphtolnickel, $[C_{10}H_6O(NO)]_2Ni$, aus welchem aber Salzsäure das Nickel unter Abscheidung von Nitroso-β-naphtol auszieht, welch letzteres bei Gegenwart einer genügenden Menge von Essigsäure in Lösung bleibt. In Gegenwart von Salzsäure geben also Nickelsalze keine Fällung.

Zur Ausführung der Trennungsmethode müssen Nickel und Kobalt als Sulfate oder als Chloride in Lösung sein. Man versetzt dieselbe mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure, erwärmt, und giebt eine heisse Lösung von nicht zu wenig Nitroso-β-naphtol in 50 proc. Essigsäure (spec. Gewicht 1,06) hinzu. Nach dem Erkalten prüft man, ob auf Zusatz einer neuen Menge des Reagens eine weitere Fällung entsteht. Ist die Fällung vollständig, so filtrirt man den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht zunächst einmal mit kalter, darauf mit warmer, etwa 12 proc. Salzsäure aus, bis das Nickel entfernt ist, und wäscht schliesslich mit heissem Wasser nach. Das Auswaschen macht, trotz der voluminösen Beschaffenheit des Niederschlages, keine Schwierigkeit. Zu dem getrockneten Niederschlage fügt man einige Messerspitzen aschefreier Oxalsäure, schlägt ihn in das Filter ein und verascht vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur im tarirten Rose'schen Tiegel. Danach glüht man im Wasserstoffstrom, wobei es sich empfiehlt, das Gas durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre gehen zu lassen. Das metallische Kobalt wird gewogen.

Krauss[1]) empfiehlt, den veraschten Niederschlag zunächst im Sauerstoffstrome zu glühen, um Kohlenstoff, welcher anscheinend mit dem Kobalt verbunden ist, vollständig zu verbrennen und hierauf erst die Reduction im Wasserstoff vorzunehmen.

v. Knorre[2]) hält diese Behandlung für unnöthig und vereinfacht das Glühen des Niederschlages noch in folgender Weise. Man bringt den noch feuchten Niederschlag sammt dem Filter in einen geräumigen tarirten Platintiegel, schliesst das Filter sorgfältig und erhitzt den bedeckten Tiegel sofort mit der vollen Flamme eines grossen Brenners. Treten keine brennbaren Gase mehr auf, so setzt man das starke Glühen bei Luftzutritt fort, bis alle Kohle verbrannt ist, wobei man mit einem starken Platindraht vorsichtig umrührt. Unter diesen Umständen treten, wenn der Niederschlag nicht allzu gross ist und nicht viel freies Nitroso-β-naphtol beigemengt enthält, keine schädlichen Verpuffungen ein.

Bei kleineren Mengen von Kobalt kann man das Glühen im Wasserstoffstrom unterlassen und direct das durch starkes Glühen bei

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 267. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 267.

Luftzutritt — unter Vermeidung der Berührung mit reducirenden Flammengasen — entstandene schwarze Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4, wägen.

Da der Niederschlag so sehr voluminös ist und daher grosse Mengen Waschwasser erfordert, so ist das Verfahren besonders zur Trennung kleinerer Mengen Kobalt von relativ viel Nickel geeignet.

Das Filtrat verdampft man zur Zersetzung des überschüssig zugefügten Reagens mit Schwefelsäure, verjagt den Ueberschuss der letzteren und bestimmt das Nickel wie gewöhnlich.

Man kann auch Nickel und Kobalt in einem aliquoten Theil der Lösung durch Fällen mit Kalilauge und schliessliche Reduction im Wasserstoff bestimmen, und in einem anderen Theile das Kobalt, wie oben angegeben, fällen, wonach man den Nickelgehalt aus der Differenz erfährt.

Um die Empfindlichkeit der Reaction zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt, welche gleichzeitig die Empfindlichkeit der Kaliumnitritreaction zeigen.

1. 1 ccm einer Lösung, enthaltend 0,00006 g Kobalt, gab mit Kaliumnitrit und Essigsäure erst nach einer halben Stunde eine deutliche Trübung und nach zwei Stunden einen Niederschlag. 1 ccm derselben Lösung, mit etwas Essigsäure und Salzsäure versetzt, ergab auf Zusatz einiger Tropfen einer essigsauren Nitrosonaphtollösung sofort eine rothe Trübung und nach einigen Minuten eine rothe Fällung.

2. 10 ccm einer Lösung, enthaltend 0,0003 g Kobalt und 0,03 g Nickel, zeigten mit Nitrit selbst nach drei Stunden keine Trübung und erst nach 24 Stunden einen geringen gelben Niederschlag; 15 ccm Lösung mit 0,0003 g Kobalt und 0,02 g Nickel verhielten sich gegen Nitrosonaphtol wie sub 1.

3. Circa 5 ccm Lösung mit einem Gehalt von 0,00004 g Kobalt und 0,01 g Nickel lieferten mit Nitrosonaphtol alsbald eine rothe Trübung, welche sich nach einiger Zeit in rothe Flocken verwandelte.

c) Zur Abscheidung geringer Mengen Nickel aus der Lösung der beiden Metalle bedient man sich zweckmässig des folgenden von Liebig angegebenen Verfahrens, welches darauf beruht, zunächst beide Metalle in Cyandoppelsalze, und darauf durch Kochen etc. das Cyankobaltcyankalium in Kobaltidcyankalium zu verwandeln, wonach durch Behandlung mit Oxydationsmitteln (Chlor etc.) aus der Lösung nur Nickelhydroxyd fällt (vergl. S. 402 und 424).

Man versetzt die Lösung der beiden Metalle mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, fügt dann soviel einer frisch bereiteten, 5- bis 10 proc. reinen Cyankaliumlösung hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und dann noch einen Ueberschuss von Cyankalium. Durch längeres Kochen der Lösung wird der grösste Theil (aber nach Gauhe nicht die ganze Menge) des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium umgewandelt. Die vollständige Umwandlung findet erst statt, wenn man nunmehr in die kalte Lösung

Chlor einleitet oder einfacher, dieselbe tropfenweise mit Bromwasser versetzt, wodurch gleichzeitig das schwarze Nickeloxyd ausfällt. Während des Zusetzens des Haloids sorgt man durch wiederholten Zusatz von Kali- oder Natronlauge dafür, dass die Flüssigkeit beständig alkalisch bleibt.

Die Umwandlung in Kobaltidcyankalium findet auch durch Zufügen des Haloids zu der kalten, nicht vorher gekochten alkalischen Cyankaliumlösung statt.

Die Bestimmung des Kobalts geschieht am besten, wie bei der vorhergehenden Methode, S. 433, beschrieben wurde, durch Differenz. Will man dasselbe direct bestimmen, so muss aus dem mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampften Filtrate das Kobalt zuerst als Schwefelkobalt abgeschieden werden, wie S. 431 für das Nickel angegeben wurde. Als zweckmässig empfiehlt sich auch hier die elektrolytische Bestimmung.

Die Cyankaliummethode wird in der ursprünglich von Liebig angegebenen Form in der Weise ausgeführt, dass man die vorher längere Zeit gekochte Cyankaliumlösung der Metalle mit Quecksilberoxyd kocht, wodurch das Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür vollständig ausfällt.

Die Methode wurde später von Liebig selbst aufgegeben und durch die vorstehend beschriebene ersetzt, und Gauhe[1]) wies nach, dass auch durch vierstündiges Kochen der cyankalischen Lösung nicht alles Kobalt in Kobaltidcyankalium umgewandelt wird, was zur Folge hat, dass ein Theil des Kobalts mit dem Nickel ausfällt. Der Misserfolg ist theilweise in der Anwendung des gewöhnlichen Cyankaliums begründet; verwendet man dagegen reines, von isocyansaurem Kalium freies Cyankalium (also nicht Liebig'sches Cyankalium), und benutzt man zur Fällung des Nickels anstatt Quecksilberoxyd, nach Gibbs, eine Lösung des Oxyds in Quecksilbercyanid, erhalten durch Kochen einer concentrirten Lösung des letzteren mit Quecksilberoxyd und Filtriren, so fällt alles Nickel als grünes Hydroxydul, frei von Kobalt, aus. Nach dieser Modification der Methode haben Henry und Hill die glatte Trennung der beiden Metalle erhalten[2]). Hierbei wird auch das beim Kochen mit festem Quecksilberoxyd stattfindende, unangenehme Stossen der Flüssigkeit vermieden.

Die zahlreichen vorgeschlagenen Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der durch Oxydation mittelst Hypochlorit, Brom oder Jod erhaltenen Oxydationsstufen der beiden Metalle gründen, leiden, wie R. Fischer und Krauss[3]) zeigen, an dem Fehler, dass die so gebildeten höheren Oxyde keinen constanten Gehalt an activem Sauerstoff haben, aus dessen titrimetrischer Bestimmung man den Metallgehalt berechnen könnte.

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Crookes, Select Methods, 3. Aufl., 1894. — [3]) Loc. cit.

Kobaltoxydul wird indess in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd fast genau zu Co_2O_3 oxydirt, während Nickeloxydul fast unverändert bleibt. Auf diese Thatsache lässt sich nach R. Fischer eine sehr einfache und rasche Bestimmung von Kobalt neben Nickel, in einem Gemisch, dessen Gesammtgehalt an Kobalt und Nickel bekannt ist, gründen. Man versetzt die Lösung der Sulfate mit einer genügenden Menge von 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd (auf 0,1 g Kobalt 20 bis 30 ccm), fügt reine, 2 proc. Natronlauge hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach einiger Zeit giebt man zur Sicherheit noch 5 bis 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu und setzt das Kochen noch 15 Minuten lang fort. Der Ueberschuss an Superoxyd ist jetzt vollständig zersetzt, was man daran erkennt, dass die Entwickelung von Sauerstoff in Form kleiner Bläschen aufgehört hat. Von der Natronlauge muss so viel zugesetzt werden, dass die Flüssigkeit am Schluss der Operation noch alkalisch ist. Der Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds vor der Zugabe des Alkalis ist rathsam, weil bei umgekehrter Folge zu viel Sauerstoff entweicht, ohne zur Wirkung zu kommen.

Die abgekühlte Lösung wird direct mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt und bis zur vollständigen Klärung stehen gelassen. Danach wird das ausgeschiedene Jod unter schliesslichem Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat titrirt.

Kennt man das Verhältniss der Thiosulfatlösung zu reinem Jod, so erhält man den Kobaltgehalt nach der Gleichung:

$$Co_2O_3 + 2\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 2\,CoSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + J_2.$$

Was nun die Genauigkeit anlangt, so wurde gefunden, dass der Kobaltgehalt in Gemischen von Kobalt- und Nickelsalz sich mit viel grösserer Annäherung ergiebt, als in reinen Kobaltlösungen. Die Erklärung dafür liegt, wie eingangs angedeutet, in dem Umstande, dass eine ganz geringe Oxydation des Nickeloxyduls stattfindet, wodurch der Fehler, welcher aus der nicht ganz vollständigen Oxydation des Kobalts zu Co_2O_3 herrührt, compensirt wird.

Specielle Methoden.

Allgemeine Methode zur Analyse von Kobalt- oder Nickelerzen

von A. Hadow[1]).

Das Verfahren bezweckt, den Gehalt an Nickel und Kobalt in einem beliebigen Erze dieser Metalle unter möglichst geringem Aufwand an Zeit zu ermitteln, auch für den Fall, dass keine eingehende

[1]) Chem. News 2, 85 (1860).

qualitative Analyse vorausgegangen ist. Dasselbe berücksichtigt dabei eine Trennung von allen gewöhnlich vorkommenden fremden Elementen, wie Eisen, Mangan, Zink, Aluminium, Magnesium, Calcium, Kieselsäure, Arsen und Phosphorsäure, und ist ferner so eingerichtet, dass kein Zeitverlust stattfindet, wenn einige dieser Beimengungen nicht vorhanden sind. Die einzige qualitative Probe, welche anzustellen ist, soll nur eine Schätzung des Arsengehalts, sowie einen Anhalt darüber geben, welches der beiden Metalle, Kobalt oder Nickel, in vorwiegender Menge zugegen ist. Zu diesem Zwecke röstet man eine kleine Menge des Erzes vor dem Löthrohr auf der Kohle oder erhitzt sie in einem Probirröhrchen, wodurch der geringere oder grössere Gehalt an Arsen sich an dem entstehenden Rauche bezw. an dem Sublimate zu erkennen giebt. Andererseits löst man einige Decigramm in Königswasser und schliesst aus der Intensität der blauen oder grünen Farbe auf die Menge von Kobalt oder Nickel (vergl. S. 419).

Von reichem Erz wägt man 1,5 bis 2 g, von armem 3 bis 6 g in fein gepulvertem Zustande ab. Hatte die Arsenprobe auf einen bedeutenden Gehalt an diesem Element gedeutet, so ist es zweckmässig, die abgewogene Probe in einem Porcellantiegel zu erhitzen, und das Arsen in Form von arseniger Säure zum grössten Theil wegzurösten. Alsdann übergiesst man die Probe in einem mit eingehängtem Trichter versehenen Kolben mit Chlorwasserstoffsäure und fügt nach und nach Salpetersäure hinzu, bis alles Lösliche gelöst ist, wonach man die Lösung vom Rückstande abgiesst, letzteren auswäscht und die Waschflüssigkeiten zur Lösung fügt. Der häufig Schwefel enthaltende Rückstand wird in einen Tiegel oder eine kleine Schale gespritzt, getrocknet und geglüht, und der Glührückstand aufs neue mit Königswasser erhitzt. Schliesslich vereinigt man die letztere Lösung sammt dem Rückstand mit der zuerst gewonnenen.

Anstatt nun die Abscheidung von Eisen, Aluminium, Arsen- und Phosphorsäure direct durch Natriumacetat zu bewirken, ist es vorzuziehen, zunächst eine theilweise Trennung in der Weise auszuführen, dass man die Lösung mit einem Ueberschuss von Calciumcarbonat digerirt, den Rückstand abfiltrirt und unvollständig auswäscht. Hierdurch erhält man sofort den grössten Theil der Chloride von Nickel und Kobalt in Lösung, während ein kleiner Theil bei dem durch das Calciumcarbonat erzeugten Niederschlage verbleibt. Letzteren spritzt man vom Filter in ein Becherglas und behandelt ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bis alles, ausser der Gangart, gelöst ist. Nach Hinzufügen von Natriumacetat im Ueberschuss wird gekocht und sofort filtrirt. Das Auswaschen des Niederschlages wird erleichtert, wenn man dem Waschwasser etwas Natriumsulfat zusetzt. Da dieses Filtrat noch Spuren von Eisen enthalten kann, so versetzt man es nochmals mit etwas Natriumacetat und kocht. Scheidet sich noch Eisen aus, so wird dasselbe abfiltrirt und das Filtrat mit dem vom Calciumcarbonat-

niederschlage erhaltenen vereinigt. Das Filtrat von der Behandlung mit Natriumacetat enthält in der Regel eine genügende Menge von diesem Salze, um die als Chloride im Filtrate vom Calciumcarbonat enthaltenen Metalle in Acetate zu verwandeln.

Man leitet nun Schwefelwasserstoff in die Lösung, wodurch Nickel und Kobalt als Sulfide gefällt werden, während Mangan, Magnesia, Kalk, Thonerde und gelöste Kieselsäure in Lösung bleiben.

Vollzieht man die Fällung am Abend, so findet man den Niederschlag der Sulfide am nächsten Morgen gut abgesetzt. Man giesst die klare Lösung durch ein Filter, wäscht den Niederschlag durch Decantation und zuletzt auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig aus, bringt ihn nach dem Trocknen in ein kleines Becherglas und fügt die Filterasche hinzu. Die Sulfide werden alsdann in dem bedeckten Becherglase durch *vorsichtiges* Zugeben von Salpetersäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Etwa noch beigemengtes Kupfer wird in der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und abfiltrirt. Im Filtrate kann, ausser Kobalt und Nickel, noch Zink enthalten sein, zu dessen Abscheidung man die von Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Essigsäure ansäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Wird die Flüssigkeit von Schwefelzink milchig, so leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis das gefällte Schwefelzink sich zu schwärzen beginnt. Das abfiltrirte Schwefelzink wird gelöst und nach einer der früher angegebenen Methoden von den geringen Mengen Kobalt oder Nickel getrennt, welch letztere zu der die Hauptmenge dieser Metalle enthaltenden Lösung gefügt werden. Kleinere Mengen von Zink können auch durch Glühen mit Chlorammonium entfernt werden (S. 415). Die Lösung enthält somit nur noch Nickel, Kobalt und Ammoniumsalze. Nachdem man diese durch Eindampfen und schwaches Glühen verjagt hat, bestimmt man die Summe der beiden Metalle auf elektrolytischem Wege, bringt dieselben nach dem Wägen in Lösung und erkennt alsdann an der Farbe der Lösung (S. 419), ob die eine oder die andere Trennungsmethode vorzuziehen ist (vergl. S. 430 ff.).

Während die vorstehende Methode für die Zwecke der Praxis wohl in den meisten Fällen genügt, würde man sich, wenn es auf grosse Genauigkeit ankommt, des allerdings viel umständlicheren, von *Fresenius* [1]) angegebenen Verfahrens bedienen, welches auch gestattet, je nach Bedürfniss, die fremden Bestandtheile zu bestimmen.

Die abgewogene Probe, welche etwa 0,5 bis 1,0 g Nickel oder Kobalt enthält, wird wie bei der vorhergehenden Methode gelöst, die Lösung aber wiederholt mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und filtrirt. Enthält der auf dem Filter bleibende Rückstand Schwefel, so glüht man ihn

---

[1]) Quant. Anal., 6. Aufl., §. 251.

und behandelt ihn nochmals mit Königswasser; erscheint derselbe danach nicht weiss, so muss er aufgeschlossen werden. Man schmelzt den Rückstand entweder mit Kaliumhydrosulfat und zieht die Schmelze mit Wasser und Salzsäure aus, oder man schmelzt mit Natriumcarbonat, behandelt die Schmelze mit Wasser und Salzsäure, macht die Kieselsäure unlöslich und zieht mit Wasser und Salzsäure aus. Die durch den Aufschliessungsprocess erhaltene Lösung wird zur weiteren Behandlung aufbewahrt (Lösung A).

In die auf ca. 70° erwärmte Hauptlösung, welche in 400 ccm etwa 40 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,12) enthalten muss, wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Einleiten auch nach dem Erkalten noch fortgesetzt, um alle Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe abzuscheiden. Das Filtrat von den Sulfiden wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt, hierauf zur Oxydation des Eisens allmählich mit Salpetersäure versetzt und etwas erkalten gelassen. Durch Uebersättigen mit Ammoniak scheidet man das Eisenhydroxyd in unreinem Zustande ab, trennt es durch Filtration und löst es, nach oberflächlichem Auswaschen, in Salzsäure. Um das Eisen von dem noch in Lösung vorhandenen Nickel etc. zu trennen, scheidet man ersteres als basisches Carbonat ab. Zu diesem Zweck neutralisirt man die stark verdünnte, mit 30 ccm Salmiaklösung versetzte Flüssigkeit in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat so weit, dass noch kein Niederschlag entsteht, aber dass die Flüssigkeit nach einigem Stehen trübe erscheint, wobei sie noch deutlich sauer reagiren muss. Alsdann erhitzt man zum Sieden, wodurch das basische Eisenoxydsalz ausfällt, welches zuerst durch Decantation und dann auf dem Filter mit siedend heissem, etwas Chlorammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen wird. Um zu prüfen, ob dasselbe kein Nickel oder Kobalt mehr enthält, löst man einen Theil in Salzsäure und wiederholt die Fällung in der beschriebenen Weise. Würde das Filtrat durch Versetzen mit Schwefelammonium gefällt oder gefärbt, so müsste die ganze Menge des Eisenniederschlages derselben Behandlung unterzogen werden.

Die das sämmtliche Nickel und Kobalt enthaltenden Filtrate werden gemischt, mit Essigsäure angesäuert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und durch Abdampfen concentrirt. Scheidet sich dabei eine geringe Menge Eisen- oder Aluminiumhydroxyd ab, so filtrirt man den Niederschlag ab, löst ihn in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und wiederholt die Lösung und Fällung noch einmal. Nachdem man die Filtrate zur Hauptlösung hinzugefügt hat, concentrirt man von neuem, säuert mit Essigsäure an und versetzt mit 30 bis 50 ccm Ammoniumacetatlösung (1 : 10). Darauf sättigt man die auf 70° erwärmte Lösung mit Schwefelwasserstoff, wäscht die abfiltrirten Sulfide von Nickel und Kobalt aus, spritzt sie vom Filter in ein Becherglas und fügt die Filterasche hinzu (Niederschlag B).

Der Vorsicht halber concentrirt man das Filtrat, versetzt es mit

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und darauf mit Essigsäure, und behandelt, falls man hierbei noch eine geringe Fällung von Sulfiden erhält, das von diesen erhaltene Filtrat in derselben Weise. Die erhaltenen Sulfidniederschläge vereinigt man mit dem Hauptniederschlage B.

Inzwischen hat man auch die bei der Aufschliessung der Gangart erhaltene salzsaure Lösung A, welche man wegen des grösseren Thonerdegehaltes nicht mit der Hauptlösung vermischt hatte, in folgender Weise weiter verarbeitet. Man scheidet aus derselben alles durch Schwefelwasserstoff Fällbare ab, oxydirt das Filtrat, fällt mit Ammoniak, löst den ausgewaschenen Niederschlag und fällt nochmals. Aus den vereinigten essigsauren Filtraten fällt man durch Schwefelwasserstoff Nickel und Kobalt aus. Alle angedeuteten Operationen, ausser der zweimaligen Fällung mit Ammoniak, werden wie bei der Behandlung der Hauptlösung ausgeführt. Die geringe Menge von Sulfiden wird zu dem Hauptniederschlage B gefügt, welcher nun alles Nickel und Kobalt enthält.

Den gesammten Nickel-Kobaltsulfidniederschlag löst man in Salzsäure auf Zusatz von Salpetersäure, verdampft die Lösung entweder mit Schwefelsäure oder mehrmals mit Salzsäure und scheidet Nickel und Kobalt durch Elektrolyse zusammen ab, wonach man die Trennung der beiden Metalle nach früher beschriebenen Methoden vollziehen kann.

Will man den erwähnten, bei weitem einfacheren elektrolytischen Weg nicht einschlagen, so verdampft man die salpeter-salzsaure Lösung der Sulfide mit Salzsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt, äschert das Filter ein, fügt den salzsauren Auszug der Asche desselben zur Lösung und giesst diese in Kalilauge, welche man in einer Platinschale zum Kochen erhitzt hat. Die jetzt folgenden Operationen: Auswaschen des Niederschlages mit siedendem Wasser, Glühen bei Luftzutritt im Rose'schen Tiegel, Reduction in Wasserstoff bis zur Gewichtsconstanz, nochmaliges Ausziehen mit heissem Wasser, erneutes Glühen im Wasserstoff bis zum constanten Gewicht, sind dieselben, wie sie bei der analogen Bestimmung der einzelnen Metalle beschrieben wurden.

Die gewogenen Metalle können aber noch mit wägbaren Mengen von Kieselsäure, Eisen, Thonerde und Magnesia verunreinigt sein. Zur Bestimmung dieser Beimengungen löst man die Metalle in Salpetersäure und filtrirt etwa vorhandene Kieselsäure ab.

Zur Abscheidung von Eisen und Aluminium neutralisirt man das salpetersaure Filtrat fast mit Ammoniak, fügt überschüssiges Ammoniumcarbonat hinzu und erwärmt gelinde längere Zeit. Der entstandene geringe Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, nochmals mit Ammoniumcarbonat gefällt und abfiltrirt.

Deutet nun die Farbe des Kieselsäure- und Thonerde- etc. Niederschlages darauf hin, dass die Niederschläge rein sind, so kann man die-

selben einfach zusammen im Wasserstoff glühen (um das Eisenoxyd wieder zu Metall zu reduciren) und das Gewicht vom Rohgewicht des Nickel-Kobalts abziehen, und erhält so die Menge der reinen Metalle.

Sollte jedoch einer der Niederschläge infolge eines Gehaltes an Kobalt bläulich erscheinen, so müsste das Gewicht der Niederschläge separat bestimmt, der kobalthaltige Niederschlag jedoch mit etwas Natriumcarbonat geschmolzen werden, um danach die Kieselsäure bezw. die Thonerde etc. in reinem Zustande abscheiden zu können.

Zur Abscheidung etwa vorhandener Magnesia versetzt man das ammoniakalische Filtrat vom Eisen-Thonerdeniederschlage mit ein wenig Ammoniumphosphat und berechnet aus dem in bekannter Weise erhaltenen Magnesiumpyrophosphat die Menge Magnesiumoxyd, welche von dem Rohgewichte des Nickel-Kobalts abzuziehen ist.

Ist viel Kobalt zugegen, so fällt mit dem Ammonium-Magnesiumphosphat auch Ammonium-Kobaltphosphat nieder. In diesem Falle muss der mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag in Essigsäure gelöst und die Lösung auf Zusatz von Ammoniumacetat mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Nach dem Abfiltriren des Kobaltsulfids fällt man schliesslich aus dem concentrirten Filtrate durch Ammoniak und etwas Ammoniumphosphat die Magnesia als reinen Niederschlag aus.

Der Vorzug der elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Kobalt braucht nach dem Vorhergehenden nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Behufs Trennung des Nickels von Kobalt kann man nun auf die Weise verfahren, dass man die S. 439 erhaltene Königswasserlösung der Sulfide auf 250 ccm bringt und die Summe der Metalle in 100 ccm der Lösung genau nach dem vorhin beschriebenen Verfahren oder auch durch Elektrolyse bestimmt, während man in dem Reste von 150 ccm eines der beiden Metalle direct und das andere durch Differenz bestimmt.

Man kann aber auch die gesammte Königswasserlösung zur Bestimmung der Summe der beiden Metalle verwenden, wobei man das S. 439 beschriebene Reinigungsverfahren einzuschlagen hat. Alsdann würde man die vom Magnesiumniederschlage abfiltrirte alkalische Lösung mit Essigsäure ansäuern, beide Metalle wieder durch Schwefelwasserstoff ausfällen und in der salpeter-salzsauren Lösung der Sulfide das eine oder andere Metall direct bestimmen.

Ist sehr wenig Kobalt neben viel Nickel vorhanden, so empfiehlt es sich, zunächst die von Fleitmann (S. 418) angegebene partielle Fällung in neutraler Lösung anzuwenden.

Eisen.

Qualitativer Nachweis.

Handelt es sich darum, die Gegenwart von Eisen in einer Lösung festzustellen, so wird man das Eisensalz immer in die dem Oxyd entsprechende Form überführen, was am einfachsten durch Erhitzen der Lösung mit Salpetersäure geschieht. Hierbei wird die Lösung vorübergehend braun, infolge Bildung einer unbeständigen Verbindung des Stickstoffoxyds mit dem noch nicht oxydirten Eisenoxydulsalze. In der oxydirten Lösung erzeugt Kali-, Natronlauge oder Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag von Ferrihydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Ammoniumsalzen.

Ferrocyankalium erzeugt selbst in stark verdünnten, angesäuerten Lösungen einen dunkelblauen Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid (Berlinerblau):

$$4\,Fe_2Cl_6 + 3\,K_4FeCy_6 = Fe_4(FeCy_6)_3 + 12\,KCl,$$

der im Ueberschuss von Ferrocyankalium etwas löslich ist. Enthält die Lösung viel Chlorammonium, so tritt die Reaction erst auf Zusatz von etwas Salzsäure ein. Eine mit Weinsäure versetzte und dann mit Ammoniak alkalisch gemachte Eisenoxydlösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt (Unterschied von Manganoxydul).

Ferricyankalium bewirkt nur eine dunkelbraune Färbung, aber keine Fällung.

Rhodankalium (Sulfocyankalium) erzeugt in der angesäuerten Lösung eine blutrothe Färbung von Eisenrhodanid-Rhodankalium, die empfindlichste Reaction auf Eisen. Ist die Eisenmenge so gering, dass die Röthung nur beim Hindurchsehen durch eine hohe Schicht der Lösung erkennbar ist, so lässt sich die Empfindlichkeit vermehren, indem man die Flüssigkeit mit etwas Aether schüttelt. Die an der Oberfläche sich ansammelnde Aetherschicht erscheint alsdann stärker geröthet.

Volhard[1]) macht darauf aufmerksam, dass man, um kleine Mengen von Oxyd in einer Lösung von Oxydulsalz, z. B. im Eisen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 327 (1879).

oxydul-Ammoniumsulfat, zu entdecken, viel Sulfocyankalium zusetzen muss; mehrere Cubikcentimeter bewirken oft eine starke Röthung, wo man mit einem Tropfen des Reagens keine oder nur eine unbedeutende Reaction wahrnahm. Die Lösung des Sulfocyanammoniums färbt sich in der Regel mit Salzsäure schwach röthlich, während die Lösung des frisch geschmolzenen reinen Salzes durch reine Salzsäure nicht im mindesten geröthet wird.

de Koninck knüpft hieran die Bemerkung, dass in diesem, wie in allen Fällen, in denen bei einer Reaction auf nassem Wege kein Körper in der Form von Gas oder eines unlöslichen Niederschlages sich aus der Lösung ausscheidet, die Stärke der Reaction, also der Färbung, von dem Gleichgewichtszustande bedingt ist, welcher sich zwischen den verschiedenen Salzen bildet. Wird dieser Gleichgewichtszustand durch die Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Reagens gestört, so tritt die Reaction in stärkerem Grade hervor.

Flüssigkeiten, welche salpetrige Säure und gleichzeitig eine starke Mineralsäure enthalten, werden durch Rhodankalium ebenfalls roth gefärbt. Die Röthung tritt besonders leicht ein, wenn man das Reagens zu einer warmen salpetersäurehaltigen Flüssigkeit setzt, ein Umstand, welcher bei vorhergegangener Oxydation einer auf Eisen zu untersuchenden Lösung mittelst Salpetersäure zu beachten ist. Die Färbung verschwindet jedoch auf Zusatz von etwas Alkohol beim Erhitzen, während die Eisenreaction bei dieser Behandlung bestehen bleibt.

Die Gegenwart von Salzsäure ist in der zu prüfenden Lösung unbedingt erforderlich, um eine sichere Eisenreaction zu erhalten. So tritt in Lösungen, welche mit Natriumacetat versetzt wurden, und welche durch das entstandene Ferriacetat mehr oder weniger roth gefärbt sind, die Bildung des Eisenrhodanids erst auf Zusatz von viel Salzsäure ein. Aehnliches ist nach Fresenius der Fall, wenn die Lösung Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Jodsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Fluorwasserstoff enthält.

In derselben Weise verhalten sich nach H. Schulze[1]) Lösungen des basischen Eisenchlorids, welche man durch Digestion von verdünntem Eisenchlorid mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd oder dadurch erhält, dass man eine Eisenchloridlösung so lange mit Ammoniumcarbonat versetzt, als der entstehende Niederschlag sich noch löst. Nach demselben Autor werden säurefreie und stark verdünnte Lösungen der Eisenoxydsalze nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur unempfindlich gegen Rhodanidlösung, concentrirtere aber dann, wenn man sie erhitzt. In diesen, wie in vielen anderen analogen Fällen erklärt sich die Unwirksamkeit des Rhodankaliums durch die Dissociation, welche säurefreie, wässerige Lösungen der Eisenoxydsalze unter dem Einfluss der Zeit, der Verdünnung und

[1]) Chem.-Ztg. 17, 2 (1893).

erhöhter Temperatur erleiden. Sie enthalten dann das Eisen nicht mehr in der Form von Salzen, sondern in der Graham'schen Form des löslichen Eisenhydroxyds. Erst durch Zusatz einer genügenden Menge freier Säure wird das zerfallene Eisenoxydsalz zurückgebildet und damit die Vorbedingung zur Bildung von Eisenrhodanid durch Wechselzersetzung gegeben.

Versetzt man rauchende Salzsäure mit etwas Kobaltchlorür oder Kobaltnitrat, so entsteht eine blaue Lösung, deren Farbe auf Zusatz einer, nur geringe Mengen Eisenoxyd enthaltenden Lösung in Grün übergeht. Diese Reaction ist nach Venable geeignet, um Eisenoxyd in Säuren oder neben Eisenoxydul zu erkennen.

Schwefelammonium und die anderen Schwefelalkalien fällen aus neutralen oder alkalischen Eisenoxydlösungen alles Eisen als schwarzes, wasserhaltiges Schwefeleisen:

$$Fe_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6NH_4Cl.$$

Der dabei frei werdende Schwefel bleibt in der Regel im Ueberschuss des Schwefelalkalis gelöst.

In sehr verdünnten Lösungen entsteht anfangs nur eine dunkelgrüne Färbung, und das Schwefeleisen setzt sich erst nach längerem Stehen zu Boden. Gegenwart von Salmiak begünstigt die Fällung. Der Niederschlag ist in Salz- oder Salpetersäure leicht, in Essigsäure schwer löslich. An der Luft oxydirt er sich unter Braunfärbung und Bildung von Eisenoxyd, Ferrosulfat und Freiwerden von Schwefel.

Schwefelwasserstoff, sowie schweflige Säure reduciren die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, ersterer unter Abscheidung von Schwefel.

Die Reduction der Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen findet ferner statt durch Zink, Kupfer und andere Metalle, sowie durch Zinnchlorür, welches dabei zu Zinntetrachlorid oxydirt wird, und ebenfalls durch Natriumthiosulfat unter Bildung von Natriumtetrathionat.

Die Reactionen, durch welche die Eisenoxydulsalze sich von den Oxydsalzen unterscheiden, sind folgende.

Kali-, Natronlauge oder Ammoniak fällen weisslich grünes Eisenhydroxydul, das an der Luft bald dunkler und zuletzt unter Bildung von Eisenhydroxyd rothbraun wird. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ist die Fällung durch Kalilauge unvollständig; die durch Ammoniak wird anfangs ganz verhindert, später scheidet sich an der Luft Eisenhydroxyd ab.

Alkalicarbonate fällen weisses Eisenoxydulcarbonat, welches ebenfalls durch Oxydation an der Luft allmählich in braunes Hydroxyd übergeht, während die Kohlensäure frei wird.

Ferricyankalium erzeugt einen in der Farbe vom Berlinerblau nicht zu unterscheidenden Niederschlag von Ferro-Ferricyanid (Turnbull's Blau), in Salzsäure unlöslich:

$$3FeCl_2 + 2K_3FeCy_6 = Fe_3(FeCy_6)_2 + 6KCl.$$

In verdünnten Lösungen entsteht nur eine dunkelblaue Färbung. Ferrocyankalium fällt aus ganz oxydfreien Eisenoxydullösungen einen weissen, in der Regel aber, infolge eines Oxydgehaltes, bläulich weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür, dessen Zusammensetzung nach den Mengenverhältnissen der in Reaction tretenden Salze verschieden ist. Liebig giebt ihm die Formel $Fe_3K_2(FeCy_6)_2$. Derselbe wird an der Luft schnell blau und verwandelt sich unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln sofort in Berlinerblau.

Versetzt man die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Kaliumpermanganatlösung, so verschwindet die Farbe der letzteren, indem die Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, während gleichzeitig das Eisenoxydul sich in Oxyd verwandelt.

Die Fällung durch Schwefelammonium ist bei Eisenoxydul- und Oxydsalzen dieselbe; jedoch wird bei ersteren kein Schwefel frei.

Qualitative Trennung des Eisens.

Nachdem man im Gang der qualitativen Analyse die Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden, abgeschieden hat, befindet sich das Eisen als Oxydulsalz neben den schon beschriebenen Metallen der Schwefelammoniumgruppe, Zink, Mangan Nickel und Kobalt, im Filtrate und wird mit denselben zusammen durch Schwefelammonium in der mit Ammoniak versetzten Lösung gefällt. Zur Trennung von Schwefelnickel und -kobalt benutzt man die Unlöslichkeit dieser Sulfide in verdünnter Salzsäure bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff. In einer Zink und Mangan enthaltenden Lösung fällt man das Eisenoxyd nach dem Versetzen mit Chlorammonium durch Ammoniak.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens.

Die hauptsächlichsten Wägungsformen des Eisens sind das Eisenoxyd, Fe_2O_3, und das metallische Eisen. Die erstere Form erhält man meist durch Glühen des gefällten Eisenhydroxyds, was also die Anwesenheit des Eisens in der Form von Oxydsalz in der Lösung voraussetzt. Daher müssen Lösungen, welche das Eisen ganz oder zum Theil als Oxydulsalz enthalten, vorher oxydirt werden. Als Oxydationsmittel dienen Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, in Wasser oder in Salzsäure gelöstes Brom, Kaliumchlorat und Salzsäure oder seltener gasförmiges Chlor.

Fällung des Eisens als Hydroxyd. Man versetzt die erwärmte Lösung mit Ammoniak in einigem Ueberschuss, kocht auf und wäscht den Niederschlag zuerst durch Decantation, schliesslich auf dem Filter mit kochendem Wasser vollständig aus. Das Auswaschen muss

namentlich dann sorgfältig geschehen, wenn die Lösung Salmiak enthielt, da sonst beim Glühen ein Verlust durch Verflüchtigung von Eisenchlorid entstehen kann. Den geglühten Niederschlag befeuchtet man zweckmässig mit einigen Tropfen Salpetersäure und wiederholt das Glühen.

Elektrolytische Abscheidung des Eisens[1]).

Die hierzu geeignetste Form ist die Lösung des oxalsauren Doppelsalzes von Ammonium und Eisen. Für die vollständige Fällung ist es gleichgültig, ob das Eisen als Oxydul oder als Oxyd vorhanden ist. Versetzt man eine Eisenoxydulsalzlösung mit Ammonium- oder Kaliumoxalat, so entsteht ein gelbroth gefärbter Niederschlag von Eisenoxyduloxalat, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit gelber Farbe unter Bildung von Eisenoxydul-Ammonium- oder Kaliumoxalat löslich. Eisenoxydsalze dagegen geben keine Fällung, sondern eine grüne Lösung. (Die Doppeloxalatlösungen zeigen also die umgekehrte Färbung der gewöhnlichen, einfachen Eisensalze.) Beide Lösungen werden durch den Strom reducirt; da aber die Oxydlösung erst zu Oxydullösung reducirt wird, was sich an dem Uebergang der grünen Färbung in die rothe zu erkennen giebt, so dauert natürlich, unter sonst gleichen Umständen, die Elektrolyse der Oxydlösungen länger als die der Oxydullösungen.

Die Anwendung des Ammoniumoxalats ist der des Kaliumoxalats vorzuziehen, weil das bei der Zersetzung sich bildende Kaliumcarbonat einen Niederschlag von Eisencarbonat erzeugt, eine Erscheinung, die bei genügender Menge von Ammoniumoxalat nicht eintritt. Der Vorsicht halber prüft man gegen Ende die Reaction des Elektrolyten, um dieselbe durch eventuellen Zusatz von möglichst wenig Oxalsäure neutral zu erhalten.

Von den verschiedenen Eisensalzen eignet sich zur Elektrolyse am besten das Sulfat. Chloride sind weniger gut, und freie Salzsäure muss durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt werden. Nitrate sind ganz untauglich und müssen durch Verdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate verwandelt werden. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure wird durch Ammoniak neutralisirt; das entstehende Ammoniumsulfat erhöht die Leitungsfähigkeit des Bades.

Zur Ausführung der Elektrolyse löst man, wenn die Eisenmenge weniger als 1 g beträgt, 6 bis 8 g reines Ammoniumoxalat in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen in der Platinschale auf, und giesst die Eisenoxydullösung nach und nach unter Umrühren hinzu. Bewirkt man die Mischung in umgekehrter Folge, so scheidet sich Eisenoxyduloxalat aus, welches nur schwer in Lösung zu bringen ist. Bei Eisenoxydsalzen, welche, wie oben bemerkt, keinen Niederschlag bilden, kann das

[1]) Vergl. das Werk des Verfassers: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl.

Zusammenmischen in beliebiger Weise geschehen. Der Niederschlag haftet gleich gut in polirten wie in mattirten Schalen. Je nachdem die Fällung des Eisens in möglichst kurzer Zeit oder über Nacht vor sich gehen soll, elektrolysirt man die auf 100 bis 150 ccm verdünnte Lösung in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur. Eisenmengen von ca. 0,3 g werden bei einer Erwärmung auf 40 bis 65° durch einen Strom von $ND_{100} = 0{,}5$ bis 1 Amp. und einer Elektrodenspannung von 2 bis 3,5 Volt in $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden niedergeschlagen. Um in derselben Zeit Lösungen von 20 bis 40° zu zersetzen, ist ein Strom von $ND_{100} = 1$ bis 1,5 Amp. bei 3,6 bis 4,3 Volt erforderlich. Lässt man den Strom während der Nacht einwirken, so muss der Zusatz von Ammoniumoxalat etwas erhöht, und der Strom auf weniger als 0,5 Amp. vermindert werden, um eine Ausfällung von Eisencarbonat zu vermeiden. Es empfiehlt sich dann, die letzten Spuren von Metall durch einen Strom von 1 Amp. abzuscheiden. Das Ende der Fällung erkennt man daran, dass einige Tropfen der Lösung, nach vorhergegangenem Erwärmen mit etwas Salpetersäure und Uebersättigen mit Salzsäure, mit Rhodankalium keine Röthung mehr zeigen. Ist die Reduction beendet, so unterbricht man den Strom, giesst die Lösung aus, spült die Schale dreimal mit je 5 ccm kaltem Wasser, danach dreimal mit absolutem Alkohol aus und trocknet bei 70 bis 80° im Luftbade. Der glänzende, stahlgraue Ueberzug von Eisen hält sich Tage lang an der Luft, ohne Oxydation zu erleiden.

Bei der Elektrolyse von Eisenlösungen in Natriumcitrat (oder -tartrat), welche mit Citronensäure angesäuert sind, fällt das Eisen ebenfalls quantitativ aus, aber der Niederschlag ist kohlenstoffhaltig. Die aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz erhaltenen Niederschläge sind nur dann kohlehaltig, wenn die Spannung von 4 Volt bedeutend überschritten, oder das unreine Salz des Handels angewendet wird. So konnten bei einer Badspannung von 5 bis 6 Volt Eisenniederschläge mit 1 Proc. Kohlenstoffgehalt erhalten werden.

Maassanalytische Bestimmung des Eisens.

Von den verschiedenen Titrirmethoden zur Eisenbestimmung sollen hier nur die beiden Oxydationsmethoden mittelst Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat für Eisenoxydullösungen, und die Reductionsmethode mittelst Zinnchlorür für Eisenoxydlösungen angegeben werden, weil thatsächlich nur diese drei Methoden eine ausgedehnte Anwendung in der Praxis gefunden haben.

A. Das Chamäleonverfahren. Dasselbe setzt die Anwesenheit des Eisens als Oxydulsalz in der Lösung voraus und eignet sich daher besonders für die Bestimmung von metallischem Eisen, da dasselbe leicht oxydfrei in Lösung zu bringen ist, sowie für die Bestimmung von Eisenerzen, welche der Hauptsache nach aus Oxydul bestehen

(Spatheisenstein), weil hierbei die geringen Mengen von Oxyd, welche in keinem Erze fehlen, schnell zu Oxydul reducirt werden können. Bei Anwendung des S. 448 angegebenen Verfahrens zur Reduction von Eisenoxydlösungen ist die Methode allgemein anwendbar. Das Verfahren beruht auf dem durch das Schema

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$

veranschaulichten Oxydationsvorgang, wonach also das Eisenoxydulsalz in saurer Lösung durch Chamäleon zu Oxydsalz oxydirt wird; das Ende der Umwandlung giebt sich durch die bleibende Röthung der Lösung, infolge eines geringen Ueberschusses von Permanganat, zu erkennen. Bei der leichten Zersetzbarkeit des Chamäleons ist es vor allen Dingen von Wichtigkeit, dass die zu titrirende Eisenlösung keine Stoffe enthält, welche auf dasselbe einwirken können, und hier kommt zunächst die Salzsäure in betracht, da diese das gewöhnliche Lösungsmittel für eisenhaltige Substanzen bildet. Diese Säure zersetzt in concentrirtem Zustande das Chamäleon schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei geringerer Concentration erst in der Wärme. Auf die Störungen, welche die Eisenbestimmung in Gegenwart von Salzsäure infolge des Freiwerdens von Chlor erleidet, wurde von Löwenthal und Lenssen [1]) hingewiesen, und das Mittel, diese Säure unschädlich zu machen, gab Zimmermann [2]) an, indem er einen Zusatz von Manganoxydulsulfat empfahl, ein Verfahren, für welches Kessler [3]) die Priorität beansprucht. Letzterer Autor erklärt die Hemmung der Chlorentwickelung dadurch, dass er annimmt, das frei werdende Chlor werde durch eine reichliche Menge von Manganosulfat schnell aufgenommen, welch letzteres dabei in Manganisulfat verwandelt, aber alsbald von dem Eisenoxydul wieder zu Manganosulfat reducirt wird. Von den sonstigen, auf Permanganat reducirend wirkenden Stoffen sind die Lösungen leicht frei zu erhalten, so namentlich von organischen Substanzen und reducirend wirkenden Schwefelverbindungen (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff), wenn man die Erzprobe vor dem Auflösen röstet. Das Rösten ist daher nöthig bei Raseneisensteinen, welche stets organische Substanzen, bei Schlacken, welche Kohletheilchen enthalten, sowie bei geschwefelten Erzen (Kiesen) oder Eisenerzen, welchen letztere beigemengt sind.

Mit Ausnahme der durch Auflösen von metallischem Eisen oder von reinem Oxydulsalz unter Luftabschluss erhaltenen Lösungen enthalten alle Eisenlösungen mehr oder weniger Oxyd und müssen vor der Titration einer Reduction unterworfen werden. Das früher fast allgemein benutzte Reductionsmittel ist reines, metallisches Zink in Form von Körnern, welche man entweder durch Granulation oder

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 329 (1862). — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 779 (1881). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 381 (1882).

besser auf die Weise erhält, dass man auf ca. 210^0 erhitztes Zink in einem ebenfalls angewärmten Mörser zu grobkörnigem Pulver zerstösst. Das Zink als Reductionsmittel hat aber mancherlei Nachtheile. Abgesehen davon, dass die Reduction infolge der langsamen Auflösung des chemisch reinen Zinks sehr träge verläuft, ist es überhaupt schwierig, sich chemisch reines Metall zu beschaffen; denn auch die reinsten Sorten hinterlassen beim Auflösen einen flockigen, schwarzen Niederschlag, welcher reducirend auf Permanganat einwirkt, sie enthalten ausserdem häufig Eisen, und wenn sie carbidhaltig sind, so entwickeln sie Kohlenwasserstoffe, welche ebenfalls Permanganat verbrauchen. Es ist daher unerlässlich, eine grössere Menge des zu verwendenden Zinks zu lösen und den Verbrauch an Chamäleon festzustellen, um denselben als Correctur in Rechnung ziehen zu können. Diese Operation kann allerdings durch das S. 357 angegebene Verfahren abgekürzt werden.

Die genannten Nachtheile werden durch den Vortheil, dass das Zink fremde Metalle, wie namentlich Kupfer, aus den Eisenlösungen ausscheidet, nicht aufgehoben, da man, um diese Metalle aus der Lösung zu entfernen, letztere bei Luftabschluss filtriren müsste, eine umständliche Operation, die, wenn man sie über granulirtem Zink ausführt, die Correctur unsicher macht, weil man alsdann die Menge des gelösten Zinks nicht mehr kennt.

Anstatt des Zinks bedient man sich, nach dem Vorschlage von Kessler[1]), vortheilhaft des gelösten Zinnchlorürs, welches die Reduction in kürzester Zeit bewirkt, und dessen Ueberschuss durch eine Lösung von Quecksilberchlorid zu Zinnchlorid oxydirt wird, so dass die zur Titration fertige Flüssigkeit alles Eisen als Oxydulsalz und ausserdem eine unbestimmte Menge Zinntetrachlorid und Quecksilberchlorid, sowie einen Niederschlag von Quecksilberchlorür enthält, welch' letztere drei Substanzen ohne Einwirkung auf das Kaliumpermanganat sind. Die Lösungen von Zinnchlorür und Quecksilberchlorid brauchen natürlich nicht titrirt zu sein.

Darstellung der Messflüssigkeit. Die zur Eisentitration benutzte Chamäleonlösung ist keine systematische Messflüssigkeit, d. h. keine solche, welche im Liter 1 oder $^1/_{10}$ Aeq. Kaliumpermanganat in Gramm ausgedrückt enthält, sondern entweder eine empirische, von welcher 1 ccm genau 0,01 g Eisen entspricht oder, in den meisten Fällen, eine unbestimmte Flüssigkeit, von welcher 1 ccm ungefähr 0,01 g Eisen entspricht und deren Werth, da er nicht absolut unveränderlich ist, von Zeit zu Zeit bestimmt werden muss.

Man löst 5 g (annähernd gewogen) des käuflichen Kaliumpermanganats in einem Liter Wasser und erhält so eine Lösung, von welcher 1 ccm ungefähr 0,009 g Eisen entspricht, und deren genauer Wirkungswerth, wie weiter unten beschrieben, festgestellt wird. Bewahrt man

[1]) Pogg. Ann. **95**, 223 (1855); Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 249 (1872).

dieselbe vor Licht, Staub und Verdunstung geschützt auf, so genügt es, den Titer jeden Monat einmal oder zweimal zu controliren.

Zur Titerstellung der Permanganatlösung kann sowohl metallisches Eisen oder Eisenoxydulammoniumsulfat, als auch Oxalsäure oder Kaliumtetroxalat benutzt werden. Ferner ist auch die jodometrische Titerstellung in Gebrauch. Jede dieser Substanzen hat ihre Vorzüge und ihre Nachtheile, so dass die Anwendung einer bestimmten derselben, mit Ausschluss aller anderen, nicht anempfohlen werden kann.

1. *Titerstellung mit metallischem Eisen.* Diese liegt am nächsten und ist auch die älteste der genannten Methoden. Gewöhnlich benutzt man hierzu den unter dem Namen Blumendraht im Handel vorkommenden weichen Eisendraht, welcher erfahrungsgemäss die reinste Eisensorte darstellt, da er ca. 0,4 Proc. Verunreinigungen (Kohlenstoff, Mangan, Kupfer etc.) enthält, so dass man 99,6 Proc. reines Eisen in demselben annehmen kann. Von diesem vorher mit Schmirgelpapier gut gereinigten Drahte wägt man ca. 0,1 g genau ab und löst die Probe unter Erwärmen und schliesslichem Sieden in Schwefelsäure, wobei man, um Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu

Fig. 33.

vermeiden, sich entweder des Kölbchens mit dem bekannten Kautschukventil (Fig. 28, S. 399) bedient, oder, da dieser Apparat der Gefahr ausgesetzt ist, nach eingetretener vollständiger Luftleere durch den atmosphärischen Druck zusammengedrückt zu werden, mit grösserer Sicherheit den Fig. 33 abgebildeten Apparat benutzt. Damit man im stande ist, mehrere Controltitrirungen zu machen, bringt man in den Kolben *a*, welcher am Halse mit einer Marke für 250 ccm Inhalt versehen ist,

ca. 1 g des Drahtes nebst ca. 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), und in den Kolben *b* etwa 200 ccm destillirtes Wasser, welches 1 bis 2 g Natriumhydrocarbonat gelöst enthält. Nachdem der Draht in der siedenden Säure gelöst ist, löscht man die Flamme. Die Flüssigkeit in *b* steigt nun beim Erkalten von *a* mit Unterbrechungen, hervorgerufen durch die Kohlensäureentwickelung, allmählich in den Kolben *a* über, in welchem man sie bis ungefähr an die Marke steigen lässt. Alsdann schliesst man den Kolben *a* mit einem Stopfen, kühlt auf Zimmertemperatur ab, füllt bis zur Marke, schüttelt um und lässt etwa ungelösten Kohlenstoff sich absetzen. Für jede Titrirung nimmt man mit der Pipette 50 ccm heraus, lässt dieselben in ein mit etwa 150 ccm Wasser beschicktes Becherglas laufen und titrirt, bis die ganze Flüssigkeit eine leichte Rosafärbung annimmt, welche beim Umrühren nicht verschwindet. Danach liest man die verbrauchten Cubikcentimeter Permanganat ab. Eine nach einigem Stehen eintretende Entfärbung, welche der Zersetzung der freien Uebermangansäure zuzuschreiben ist, wird nicht beachtet. Nach Volhard [1]) beruht das Nachbleichen der Flüssigkeit auf der Reduction der Uebermangansäure durch das in der Lösung vorhandene Manganoxydulsalz; denn reines Wasser mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuert und mit einem Tropfen Permanganatlösung gefärbt, behält seine Farbe viele Tage lang, während die gleiche Mischung, der man etwas Manganoxydulsalz zusetzt, nach einigen Stunden entfärbt ist. Von Wichtigkeit ist, dass die Lösung eine genügende Menge freier Schwefelsäure enthält, um die Ausscheidung von Mangansuperoxyd zu verhindern. Sollte die Lösung eine bräunliche Färbung annehmen, so muss sofort verdünnte Schwefelsäure zugefügt werden. Bezeichnet p die in der titrirten Lösung enthaltene Menge Eisen, und werden t ccm Chamäleon verbraucht, so entspricht 1 ccm des letzteren $\frac{p}{t}$ 0,996 g Eisen.

Will man die Ungewissheit, welche in der Annahme des oben erwähnten Eisengehaltes des Drahtes liegt, vermeiden, so muss man in einer grösseren Menge desselben das Eisen gewichtsanalytisch bestimmen. Sicherer ist es, chemisch reines Eisen auf elektrolytischem Wege darzustellen. Man löst in einer tarirten Platinschale etwa 1 g Eisenoxydulammoniumsulfat in 25 ccm Wasser, fügt von einer gesättigten Kaliumoxalatlösung so viel hinzu, dass die Flüssigkeit intensiv gelbroth erscheint, und löst alsdann noch 4 bis 5 g Ammoniumoxalat unter Erwärmen in der Lösung auf. Die auf 200 bis 250 ccm verdünnte Flüssigkeit elektrolysirt man mit einem Strome, dessen Spannung an den Elektroden 4 Volt nicht übersteigt, wobei eine Abscheidung von Kohlenstoff mit dem Eisen nicht zu befürchten ist (vergl. S. 446). Sobald die Flüssigkeit entfärbt ist (auf eine vollständige Abscheidung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 338 (1879).

kommt es hier nicht an), unterbricht man den Strom, wäscht und trocknet den Eisenniederschlag, wie S. 445 angegeben wurde, und wägt. Alsdann übergiesst man das Eisen in der bedeckten Schale mit verdünnter Schwefelsäure, fügt nach und nach etwas concentrirte Säure hinzu, so dass die Flüssigkeit sich erwärmt, und titrirt nach erfolgter Lösung sofort in der Schale selbst.

2. Um die Umständlichkeiten, welche mit der Titerstellung auf metallisches Eisen verknüpft sind, zu umgehen, hatte Mohr als Grundlage der Methode die Titerstellung mittelst Eisenoxydul-Ammoniumsulfat ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$) in Vorschlag gebracht, welche, vorausgesetzt, dass man chemisch reines Oxydulsalz besitzt, ohne Frage die bequemste ist. Bezüglich der Brauchbarkeit des Eisendoppelsalzes muss man davon überzeugt sein, dass das sämmtliche Eisen desselben als Oxydul vorhanden ist, dass keine fremden Metallsalze mitkrystallisirt sind, und dass der Krystallwassergehalt der richtige ist. Bei der Prüfung auf Eisenoxyd mittelst Rhodankalium ist das S. 441 Gesagte zu beachten. Es ist aber andererseits zu berücksichtigen, dass die Rhodanreaction Eisenoxydmengen anzeigt, die ganz ausserhalb der bei Titrationen in betracht kommenden Fehlergrenzen liegen, und dass man, wie Wagner[1]) mit Recht bemerkt, zu weit geht, wenn man das Mohr'sche Salz deshalb als Titersubstanz anzweifelt, weil es meistens mit Rhodankalium eine Reaction auf Eisenoxyd giebt. Es erscheint überhaupt nach letzterem Autor verfehlt, qualitative Reactionen zu verwenden, wenn es sich darum handelt, die Gebrauchsfähigkeit von Reagentien zu quantitativen Zwecken sicher zu stellen. Enthält das Salz Metalle wie Kalium, Zink, Magnesium, Mangan, deren Sulfate mit dem Eisenoxydulsulfat isomorph sind, so lässt es sich von denselben durch Umkrystallisiren nicht reinigen. Das Salz ist auch auf einen Gehalt an Phosphorsäure zu prüfen. Am wenigsten zu befürchten ist ein anormaler Krystallwassergehalt, da das Salz sehr luftbeständig ist. Nach den Erfahrungen Volhard's[2]) ist die Anwendung der grösseren durchsichtigen Krystalle der des gewöhnlich benutzten Krystallmehles, wie es durch gestörte Krystallisation erhalten wird, vorzuziehen: er fand, dass das Krystallpulver einen zu hohen Titer der Permanganatlösung gab, und dass es bei der Aufbewahrung allmählich an Reductionsvermögen abnahm, eine Aenderung, die aber leicht übersehen werden kann, wenn sie zufällig gleichen oder nahezu gleichen Schritt hält mit der Abnahme des Oxydationsvermögens, welche bei der Permanganatlösung mit der Zeit einzutreten pflegt. Ledebur[3]) äussert sich in demselben Sinne.

Aus all diesem geht hervor, dass man, um ein Salz auf die Richtigkeit seiner Zusammensetzung zu prüfen, einen Controlversuch

[1]) Maassanalytische Studien, Leipzig 1898, S. 39. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 197, 328 (1879). — [3]) Leitfaden f. Eisenhütten-Lab. 1895, S. 22.

mit reinem Eisen machen muss. Man bestimmt das Volumen Permanganatlösung, welches 1 Thl. gelöstes, chemisch reines Eisen verbraucht und andererseits das Volumen, welches 7 Thle. gelöstes Eisendoppelsalz verbrauchen. Ist das Salz richtig zusammengesetzt, so enthält es — praktisch genau — $^1/_7$ seines Gewichtes an Eisen, und die beiden Volumen Permanganat müssen gleich sein.

Um auch ein Zeugniss für die Brauchbarkeit des Eisendoppelsalzes und die Constanz der Lösungen desselben anzuführen, sei erwähnt, dass Pawolleck[1]) den Titer einer Lösung von 6 kg des Salzes auf einen Ballon Wasser, welche unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes bereitet und in Verbindung mit einem constanten Kohlensäureentwickler aufbewahrt wurde, bei täglichem Gebrauche, nach fünf Monaten zu 0,011098 g Eisen pro Cubikcentimeter fand, während derselbe anfangs 0,01110 betrug.

3. Titerstellung mit Oxalsäure. Dieselbe wurde von Hempel zuerst angewandt und beruht auf der Oxydation der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung

$$5\,(C_2H_2O_4 + 2\,H_2O) + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 18\,H_2O.$$

Die Resultate mit Hülfe dieser Methode sind ebenso genau, wie die mit dem Eisentiter erhaltenen, falls die Oxalsäure rein ist und den richtigen Krystallwassergehalt (2 Mol.) hat. Die Prüfung auf Reinheit geschieht einfach durch Erhitzen der Säure auf Platin, wobei kein Rückstand bleiben darf. Die normale Zusammensetzung lässt sich nur in der oben beim Eisendoppelsalz angegebenen Weise durch directen Vergleich des Wirkungswerthes einer abgewogenen Menge Oxalsäure mit dem von chemisch reinem Eisen feststellen.

Obschon es genauer ist, bei einer Titerstellung mehrere Proben Oxalsäure getrennt abzuwägen, verfährt man doch in der Regel so, dass man ca. 1 g der Säure abwägt, die Lösung desselben auf 250 ccm bringt und für jede Operation 50 ccm mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser verdünnt. Nach Hinzufügen von etwa 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) erwärmt man die Lösung auf ungefähr 40^0 und lässt die Permanganatlösung zutropfen. Anfänglich verschwindet die rothe Farbe erst nach einigen Secunden; sobald aber die erste Entfärbung eingetreten ist, verschwindet jeder nachfolgende Tropfen rasch, bis die durch die ganze Flüssigkeit eintretende Rosafärbung das Ende der Oxydation anzeigt. Das Erwärmen der Flüssigkeit ist bei dieser Titrirung nöthig, weil die Reaction in der Kälte zu langsam und mit undeutlicher Endreaction verläuft. Erhitzen über die Temperatur hinaus, bei welcher man das Glas noch in der Hand

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 3008 (1883).

halten kann, ist zu vermeiden, da leicht etwas Oxalsäure zersetzt werden könnte.

Wurden zur Oxydation von p g Oxalsäure t ccm Chamäleon verbraucht, so entspricht 1 ccm des letzteren $\frac{p}{t}$ g Oxalsäure. Die Umrechnung dieser Zahl auf Eisentiter ergiebt sich mit Hülfe der Gleichungen S. 447 und 452, welche zeigen, dass 5 Mol. krystallisirte Oxalsäure 10 Atomen Eisen entsprechen, oder 1 Mol. der ersteren 2 Atomen des letzteren. Es verhält sich also, in Gewichtstheilen,

$$\overset{\text{Oxalsäure}}{125{,}7} : \overset{\text{Eisen}}{111{,}76} = \frac{p}{t} : x;$$

woraus

$$x = 0{,}889\,\frac{p}{t},$$

d. h. man braucht den Oxalsäuretiter nur mit 0,889 zu multipliciren, um den Eisentiter zu erhalten. Dieser Factor ist in grosser Annäherung gleich $\frac{888}{999}$ oder $\frac{8}{9}$.

Anstatt Oxalsäure wurde von Kraut das Kaliumtetraoxalat, $KH_3C_4O_8 + 2\,H_2O$, zur Titerstellung des Permanganats vorgeschlagen. Später haben Reinhardt [1]) und Andere dieses Salz wegen seiner Luftbeständigkeit empfohlen. Will man das käufliche Salz reinigen, so krystallisirt man dasselbe unter beständigem Umrühren aus heissem Wasser, saugt das Krystallpulver ab und trocknet über Schwefelsäure. Die Oxydation findet statt nach der Gleichung

$$10\,(H_3KC_4O_8 + 2\,H_2O) + 8\,KMnO_4 + 17\,H_2SO_4$$
$$= 9\,K_2SO_4 + 8\,MnSO_4 + 40\,CO_2 + 52\,H_2O.$$

Wurden t ccm Chamäleon verbraucht zur Oxydation von p g Tetraoxalat, so entspricht 1 ccm der Lösung $\frac{p}{t}$ g Salz.

Da nach der vorstehenden Gleichung $\frac{10}{4}$ Mol. Tetraoxalat sich mit 2 Mol. Permanganat umsetzen, so ergiebt sich wieder mit Hülfe der Gleichung S. 447, dass $\frac{10}{4}$ Mol. Tetraoxalat 10 Atomen Eisen entsprechen, oder dass 1 Mol. der ersteren 4 Atomen Eisen entspricht, was in Gewichtstheilen ausgedrückt, die Proportion giebt:

$$\overset{\text{Tetraoxalat}}{253{,}51} : \overset{\text{Eisen}}{223{,}52} = \frac{p}{t} : x,$$

hieraus ergiebt sich

$$x = 0{,}8817\,\frac{p}{t},$$

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 1 (1889).

welches also die Menge Eisen ist, die durch 1 ccm Chamäleon angegeben wird.

4. Die jodometrische Titerstellung des Permanganats, welcher Volhard den Vorzug vor allen anderen giebt, wurde S. 375 beschrieben.

Ausführung der Eisenbestimmung mittelst Kaliumpermanganat.

Die Auflösung und Bestimmung von metallischem Eisen ergiebt sich direct aus der Methode der Titerstellung, S. 449, ebenso die Bestimmung von löslichen Oxydulsalzen nach S. 451. Soll nur das Eisenoxydul in Substanzen bestimmt werden, welche in Wasser nicht, wohl aber in Schwefelsäure oder Salzsäure löslich sind, so leitet man in den mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und den entsprechenden Glasröhren versehenen Kolben, in dem die Auflösung vorgenommen wird, während des Lösens einen Strom von Kohlensäure ein. Handelt es sich um die Bestimmung des Gesammtgehaltes an Eisen in Substanzen, welche beide Oxydationsstufen oder nur Oxyd enthalten, so muss die auf gewöhnliche Weise erhaltene Lösung reducirt werden. Lässt sich die Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure bewirken, so benutzt man diese Säure; Salzsäure, welche zur Auflösung der meisten Eisenerze benutzt wird, kommt in der Concentration von 1,19 spec. Gewicht zur Anwendung. Nach erfolgter Auflösung verfährt man, unter Benutzung von Zinnchlorür als Reductionsmittel (vergl. S. 448), nach Reinhardt[1]) folgendermaassen. Zu der nahe zum Sieden erhitzten Lösung setzt man tropfenweise Zinnchlorürlösung (siehe deren Darstellung weiter unten), bis die gelbe Farbe des Eisenoxydsalzes verschwunden ist. Um einen schädlichen Ueberschuss zu vermeiden, lässt man, wenn die Reduction sich ihrem Ende naht, das Zinnchlorür etwas länger einwirken und wartet ab, ob Entfärbung eintritt. Ist die Reduction vollständig, so lässt man am besten die Lösung abkühlen (damit nicht etwa beim Zusatz von Quecksilberchlorid metallisches Quecksilber abgeschieden wird) und versetzt mit etwa 60 ccm Quecksilberchloridlösung (1 : 20), wodurch bei nur geringem Ueberschuss an Zinnchlorür eine Trübung, bei grösserem aber ein schwerer weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür entsteht. Letzteres wird, wie erwähnt, besser vermieden, da Meineke[2]) gefunden hat, dass das bei der Titration sich bildende Ferrisalz, wenn auch schwach, so doch immerhin bemerkbar auf Quecksilberchlorür einwirkt und zwar um so mehr, je grösser die Menge des Quecksilberchlorürs ist. Ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid wirkt dagegen nur günstig, weil er die Oxydation des überschüssigen Zinnchlorürs beschleunigt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 323 (1889). — [2]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, Heft 13 (1898)

Man bringt nun das Ganze in eine $1^1/_2$ bis 2 Liter fassende Porcellanschale oder eine weisse Steingutschale, versetzt mit ca. 1 Liter Wasser und mit 60 ccm einer (unten beschriebenen) Lösung, welche Mangansulfat, freie Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, und titrirt mit Permanganat bis zur Rosafärbung.

Der Zweck des Zusatzes von Mangansulfat ist S. 447 erörtert worden. Reinhardt setzt der Lösung ausserdem Phosphorsäure zu, weil dadurch der gelbliche Farbenton, welchen die Lösung, infolge der Bildung des Ferrisalzes annimmt, aufgehoben wird und somit die Endreaction reiner zum Vorschein kommt. Zur Darstellung dieser Lösung vermischt man eine filtrirte Lösung von 200 g krystallisirtem Mangansulfat, welcher man vor dem Filtriren einige Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure zugefügt hat, mit einer abgekühlten Mischung von 1000 ccm Phosphorsäure (spec. Gewicht 1,3) 600 ccm Wasser und 400 ccm concentrirter Schwefelsäure, und bewahrt die Lösung in einer mit Heber versehenen Standflasche auf.

Die Zinnchlorürlösung bereitet man durch Auflösen von 120 g granulirtem, eisenfreiem Zinn in 500 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,19), indem man die Einwirkung der Säure gegen Ende hin durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die Lösung verdünnt man auf ein Liter und filtrirt sie durch eisenfreien Asbest in eine etwa 4 Liter fassende Standflasche, in welcher sich bereits ein Gemisch von 1 Liter Salzsäure (spec. Gewicht 1,124) und 2 Liter Wasser befindet. Anstatt die Flüssigkeit unter Kohlensäuregas oder unter einer Petroleumschicht aufzubewahren, ist es einfacher, das unter dem Stopfen der Standflasche mündende Rohr mit der Leuchtgasleitung in beständige Verbindung zu setzen. Ein Heberrohr mit Glashahn dient zum Entnehmen der Lösung. Nach Reinhardt sollen Glashähne auf die Dauer gegen die stark saure Lösung nicht dicht bleiben, weshalb derselbe ein Quecksilberventil construirte, welches sich loc. cit. beschrieben findet.

In Laboratorien, in denen gleichzeitig das weiter unten beschriebene Zinnchlorürtitrirverfahren in Anwendung ist, können, wie Ledebur empfiehlt, die in den Büretten bleibenden Reste der titrirten Zinnchlorürlösung gesammelt und für den obigen Zweck benutzt werden.

Meineke[1]) empfiehlt bei der Anwendung der S. 454 beschriebenen Reinhardt'schen Methode die Titerstellung des Chamäleons, sowie die Analyse unter gleichen Bedingungen auszuführen. Er benutzt hierzu eine Lösung von Ferri-Ammoniumsulfat (Eisen-Ammoniakalaun), die unter Vaselinöl (wohl besser unter Leuchtgas, s. oben) aufbewahrt wird, und deren Eisengehalt durch Fällen mit Ammoniak leicht zu controliren ist. Von dieser wird behufs Titerstellung ein bestimmtes Volumen mit Zinnchlorür in angegebener Weise reducirt.

---

[1]) Loc. cit.

B. Das Kaliumdichromatverfahren beruht auf der Oxydation des Eisenoxyduls durch Chromsäure in saurer Lösung nach der Gleichung

$$6\,FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4$$
$$= 3\,Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 2\,KHSO_4 + 7\,H_2O.$$

Das Ende der Oxydation wird durch eine Tüpfelprobe ermittelt, indem man einen Tropfen der titrirten Lösung auf weissem Porcellan mit einem Tropfen Kaliumeisencyanid zusammenbringt und beobachtet, ob keine Blaufärbung mehr eintritt.

Die Methode hat den Vorzug, dass sie sich auf eine Substanz, das Kaliumdichromat, gründet, welche sehr leicht rein zu erhalten ist, kein Krystallwasser besitzt und eine titerbeständige Urflüssigkeit liefert. Der Umstand, dass die Titration auch in chlorwasserstoffsaurer Lösung gemacht werden kann, bildet keinen Vorzug mehr vor der Permanganatmethode, seitdem man in dem Zusatz von Mangansulfat bei dieser ein Mittel hat, das Chlor unschädlich zu machen. Die sonst den Tüpfelanalysen anhaftenden Unbequemlichkeiten werden durch die übrigen Vortheile ausgeglichen. Als Messflüssigkeit benutzt man eine empirische Kaliumdichromatlösung, welche 8,766 g reines Salz im Liter enthält, und von der also 1 ccm 0,01 g Eisen entspricht.

Das Kaliumdichromat kommt sehr rein im Handel vor; dennoch ist es gut, sich von der Reinheit desselben zu überzeugen. Die gewöhnlichste Verunreinigung ist die durch Kaliumsulfat. Man prüft daher eine Lösung des Salzes, nach vorheriger Reduction mittelst Alkohol und Salzsäure, auf Schwefelsäure. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren lässt es sich vom Sulfatgehalt befreien. Hygroskopische Feuchtigkeit beseitigt man entweder durch Erhitzen des gepulverten Salzes, oder, da es leicht schmilzt, durch Schmelzen in einer Porcellan- oder Platinschale, wonach es beim Erkalten zu feinem Pulver zerfällt (vgl. S. 391). Die beste Prüfung ist die Bestimmung des Wirkungswerthes der Lösung gegen eine bekannte Menge Eisenoxydul (vergl. S. 452).

Das als Indicator zu benutzende Kaliumeisencyanid muss auf einen Gehalt an Kaliumeisencyanür untersucht werden, indem man eine Lösung desselben mit einer Eisenchloridlösung zusammenbringt, welche man zur Vorsicht noch mit Salpetersäure behandelt hat. Die Mischung darf nur bräunlich gefärbt werden, ohne eine Spur Blaufärbung zu zeigen. Da Kaliumeisencyanidlösung beim Aufbewahren einen blauen Niederschlag ausscheidet und alsdann Kaliumeisencyanür enthält, so wird sie am besten vor dem Versuch frisch bereitet. Die Lösung kann sehr verdünnt angewendet werden, etwa 2 procentig. Die Eisenlösung wird unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln wie bei dem Chamäleonverfahren bereitet. Oxydhaltige Lösungen werden mit Zink oder, wie dort beschrieben, auch mit Zinnchlorür reducirt. Kaliumdichromat ist ohne jede Einwirkung auf Quecksilberchlorür. Da es bei Tüpfelanalysen immer empfehlenswerth ist, zu-

nächst einen Vorversuch zu machen, um die zuzusetzende Menge Titerlösung annähernd zu kennen, so bringt man die Eisenlösung auf 250 ccm und verwendet je 50 ccm zu den Titrirungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden.

C. Das Zinnchlorürverfahren dient zur Titrirung von Lösungen, welche das gesammte Eisen in der Form von Oxyd enthalten, und beruht auf der Reduction von Eisenoxydsalzen in saurer Lösung durch Zinnchlorür:

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2.$$

Bezüglich der Art und Weise, das Ende der Reduction des Eisenoxydsalzes zu erkennen, hat die Methode einige Wandlungen erfahren. Da die nach erfolgter Reduction eintretende Entfärbung der gelben Eisenlösung unter gewöhnlichen Umständen nicht ganz scharf ist, so setzt man nach Fresenius einen kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür hinzu und titrirt diesen, unter Anwendung von Stärkelösung, mittelst Jodlösung, welche auf die Zinnchlorürlösung eingestellt ist, zurück. Letztere Reaction vollzieht sich nach dem Schema

$$SnCl_2 + 2\,J + 2\,HCl = SnCl_4 + 2\,HJ,$$

wobei also die Endreaction in dem Auftreten der blauen Jodstärke besteht. Die Methode ist aber später von Uelsmann[1]) vereinfacht worden, welcher zeigte, dass das Verschwinden der gelben Farbe wohl als Endreaction dienen kann, wenn man die concentrirte Eisenlösung mit so viel concentrirter Salzsäure versetzt, dass auf 10 ccm Lösung, 25 ccm Säure kommen, und die Titration in der siedend heissen Flüssigkeit vornimmt. Alsdann lässt sich der Endpunkt der Reduction, besonders, wenn man in einer Porcellanschale arbeitet, bei Tageslicht sehr scharf erkennen, und in dieser Form ist die Methode unstreitig die kürzeste von allen Eisenbestimmungen. Allerdings ist der Uebergang von Gelb in Farblos weniger scharf bei künstlichem Lichte. Es soll deshalb noch das Jodverfahren hier ebenfalls beschrieben werden.

Die Zinnchlorürlösung wird nach Ledebur in folgender Weise bereitet. Man erhitzt Bankazinn in einer alten Porcellanschale bis zum Schmelzen und zerreibt die flüssige Masse, nach Entfernung der Lampe, mit einem Porcellanpistill, bis sie zu kleinen Körnern erstarrt ist. Diese übergiesst man mit einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1,124) und erwärmt zuletzt mässig, bis die Gasentwickelung aufgehört hat. Alsdann giesst man die gesättigte Zinnchlorürlösung in ihr neunfaches Volumen Salzsäure (1 Thl. Säure auf 2 Thle. Wasser) und hebt sie in der S. 455 beschriebenen Weise vor Luftzutritt geschützt auf.

Die Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt, welche zur Titerstellung des Zinnchlorürs dient, kann man auf verschiedene Weise

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 16, 50 (1877).

herstellen. Am einfachsten löst man 10,04 g Blumendraht, in welchem 10 g reines Eisen enthalten sind (s. S. 449), in Salpetersäure, verdampft die Lösung in einer Porcellanschale, und erhitzt den Rückstand bis zur Zersetzung der Nitrate und Verbrennung des Kohlenstoffs. Das Eisenoxyd wird in 100 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen gelöst, nochmals zur Trockne gebracht, um Spuren von Salpetersäure gänzlich zu entfernen, und schliesslich in 40 bis 50 ccm Salzsäure gelöst. Diese klare Lösung verdünnt man zu einem Liter. Das vorstehende Verfahren wird von Ledebur in seinem Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien empfohlen. Andere lösen den Draht in Salzsäure, oxydiren die Lösung durch Kaliumchlorat und Kochen, bis alles Chlor ausgetrieben ist. Nach Ledebur sind aber die letzten Spuren von Chlor selbst durch mehrstündiges Kochen nicht ganz zu entfernen. Man kann aber auch die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd bewirken, dessen Ueberschuss leicht durch Kochen zerstört wird. Eine Lösung mit 10 g Eisen im Liter wird ferner erhalten durch Auflösen von 70,025 g Eisendoppelsalz, dessen Oxydation man am besten durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt, ferner durch Auflösen von 86,086 g krystallisirtem Eisenoxyd-Ammoniumsulfat in Salzsäure. Eine Prüfung letzterer Lösung mit Kaliumferricyanid auf Oxydulsalz, und eventuelle Nachoxydirung, ist immerhin rathsam. Eine zuverlässige Eisenoxydlösung lässt sich auch erhalten, indem man in einer tarirten Platinschale 27 bis 28 g Eisenoxyduloxalat durch Glühen in Eisenoxyd umwandelt, 14,284 g des Oxyds in Salzsäure auflöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

Zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung giebt man 50 ccm der Eisenlösung (= 0,5 g Eisen) in eine Porcellanschale, fügt 125 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und lässt aus der Bürette Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung zufliessen. Aus dem verbrauchten Volumen ergiebt sich der Titer der Lösung, welcher jeden Monat ein- oder zweimal zu controliren ist.

Die Bestimmung eisenhaltiger Lösungen geschieht in analoger Weise. Von eisenoxydhaltigen Erzen z. B. löst man 1 bis 1,5 g in Salzsäure (eventuell nach vorhergegangener Röstung, vergl. S. 447), oxydirt die Lösung, falls sie sich oxydulhaltig erweist, mit Wasserstoffsuperoxyd, kocht dessen Ueberschuss fort und titrirt die siedend heisse, mit der nöthigen Menge Salzsäure versetzte Flüssigkeit wie angegeben. War das Erz vollständig durch Salzsäure aufschliessbar, so braucht die Lösung nicht filtrirt zu werden.

Zu der von Fresenius empfohlenen Rücktitrirung mit Jod bedarf man einer Jodlösung, die man durch Auflösen von etwa 10 g reinem Jod mit Hülfe von 20 g käuflichem Jodkalium zu einem Liter erhält. Der Wirkungswerth derselben gegen die Zinnchlorürlösung wird festgestellt, indem man 1 oder 2 ccm der Zinnchlorürlösung, mit einer feinen Pipette abgemessen, in einem Becherglase mit etwa 10 ccm

Wasser verdünnt und dann, auf Zusatz von Stärkelösung, mit der Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung titrirt. Man berechnet hiernach, wie viel Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung durch 1 ccm Jodlösung oxydirt werden.

Um nun mit Hülfe dieser Jodlösung den Titer der Zinnlösung zu bestimmen, verdünnt man 50 ccm der Eisenoxydlösung mit der gleichen Menge Wasser, erhitzt in einem Becherglase zum Sieden und lässt die Zinnchlorürlösung aus der Bürette zufliessen, bis die Lösung farblos ist. Da eine kleine Ungenauigkeit in dem Verhältniss des Zinnchlorürs zum Jod um so weniger ins Gewicht fällt, je weniger Jodlösung man gebraucht, so sucht man den Ueberschuss an Zinnchlorür möglichst gering zu machen und wartet deshalb, vor Zusatz der letzten Tropfen, einige Secunden, um dem etwas langsam wirkenden Zinnchlorür Zeit zur Einwirkung zu lassen. Nach eingetretener Entfärbung kühlt man das bedeckte Glas in kaltem Wasser ab, setzt Stärkelösung hinzu und titrirt bis zur Blaufärbung. Die verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung sind in Cubikcentimeter Zinnchlorür umzurechnen und letztere von dem zuerst angewandten Volumen Zinnlösung abzuziehen. Man erhält so das Volumen Zinnlösung, welches der angewandten Menge Eisen entspricht, und berechnet hieraus den Titer.

Bei der Analyse verfährt man in gleicher Weise.

Quantitative Trennung des Eisens.

Mit Ausnahme von Wolfram und Vanadin können sämmtliche Metalle der Gruppe des Schwefelwasserstoffs durch dieses Reagens in saurer Lösung von Eisen geschieden werden; jedoch giebt es für viele Fälle specielle Trennungsmethoden, welche directer zum Ziele führen. So wird man Silber stets als Chlorsilber, Blei als Sulfat fällen. Bei der elektrolytischen Abscheidung des Bleies als Superoxyd in salpetersaurer Lösung bleibt Eisen gelöst. Zur elektrolytischen Bestimmung des Eisens muss die Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure verjagt werden.

Quecksilber kann nach der Reduction mittelst phosphoriger Säure als Chlorür abgeschieden werden. Aus einem Gemenge der Sulfide kann das Quecksilber durch Glühen verflüchtigt werden, wenn es auf dessen Bestimmung nicht ankommt.

Kupfer lässt sich von Eisen, ausser durch Schwefelwasserstoff, durch Thiosulfat, Rhodankalium oder unterphosphorige Säure (als Kupferwasserstoff) trennen. Geringe Mengen von Eisen können, wenn es sich um schnelle Bestimmung derselben in grossen Mengen von Kupfer (bei Legirungen) handelt, durch Ammoniak abgeschieden und nach wiederholter Fällung als Oxyd bestimmt werden.

Die Methoden zur elektrolytischen Trennung des Kupfers von Eisen gründen sich auf die Ausfällung des Kupfers entweder in

sauren Lösungen, in welchen Eisen nicht abgeschieden wird, oder in ammoniakalischer Lösung, in welcher das Eisen sich als Hydroxydniederschlag befindet. Für die elektrolytische Bestimmung des Eisens in der von Kupfer befreiten Lösung eignen sich am besten die schwefelsaure Lösung der Metalle, sowie die mit freier Oxalsäure versetzte Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze.

Trennung in schwefelsaurer Lösung. Man elektrolysirt die 150 ccm betragende, mit 3 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzte Lösung der Sulfate bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50 bis 60° mit einer Stromdichte von 1 Amp. bei 2,5 bis 3 Volt Elektrodenspannung. Unter diesen Verhältnissen werden 0,25 g Kupfer in 2 bis 2½ Stunden gefällt. Das Auswaschen geschieht ohne Stromunterbrechung. Nach Neutralisation der Schwefelsäure durch Ammoniak und Versetzen mit 8 g Ammoniumoxalat ist die kupferfreie Lösung zur Fällung des Eisens durch den Strom geeignet. Stromverhältnisse: $ND_{100} = 1,3$ bis 1,6 Amp.; Spannung 3 bis 3,8 Volt, Temperatur 30 bis 60°, Dauer, für ca. 0,15 g Eisen, drei bis vier Stunden.

Trennung in angesäuerter Lösung der Doppeloxalate. Man bildet die Doppelsalze durch Umsetzung der Sulfate mit 6 bis 8 g Ammoniumoxalat (s. S. 445) und elektrolysirt die auf 50 bis 60° erwärmte Lösung mit $ND_{100} = 0,7$ bis 1,1 Amp. bei 2,8 bis 3,5 Volt Spannung, wobei man durch Zusatz von gesättigter Oxalsäurelösung die Flüssigkeit beständig sauer zu halten hat. In drei Stunden werden 0,25 g Kupfer gefällt. Die Entfernung der entkupferten Lösung, sowie das Auswaschen des Kupfers geschieht, wie vorhin, ohne Stromunterbrechung. Zur Bestimmung des Eisens braucht die freie Oxalsäure nur mit Ammoniak neutralisirt zu werden, worauf die Fällung des Metalls unter ähnlichen Bedingungen, wie vorhin, vollzogen wird.

Trennung in ammoniakalischer Lösung. Diese Methode empfiehlt Vortmann[1]) bei Gegenwart von viel Eisen. Man oxydirt das Eisen, falls es nicht als Oxyd vorhanden ist, mit Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniumsulfat, dann mit Ammoniak im Ueberschuss und fällt das Kupfer mit einer Stromdichte von 0,1 bis 0,6 Amp., wobei man gegen Ende der Fällung den Strom verstärken muss. Das Kupfer haftet so fest, dass man etwa anhaftendes Eisenhydroxyd durch Abwischen mit dem Finger entfernen kann.

Die Trennung in salpetersaurer Lösung gelingt unter denselben Bedingungen, wie sie für die Kupferbestimmung in salpetersaurer Lösung angegeben wurden (S. 76). Zu der etwa 120 ccm betragenden Flüssigkeit setzt man 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 und fällt das Kupfer mit einem Strome von $ND_{100} = 1$ Amp. bei 2,6 bis 3,3 Volt Spannung. Temperatur 20 bis 30°; Dauer circa

[1]) Monatsh. f. Chemie **14**, 551 (1893).

vier Stunden für 0,25 g Kupfer. Beim Auswaschen darf der Strom nicht eher unterbrochen werden, bis fast alle Säure entfernt ist.

Ist der Eisengehalt der Lösung ein sehr hoher, wie z. B. bei der Analyse von Kupferrohsteinen, so treten störende Erscheinungen auf, welche in braunschwarzer Färbung der Lösung in der Nähe der Kathode bestehen und durch Einwirkung von Stickoxyd auf das Eisenoxydulsalz zu erklären sind. Dieselben wurden schon im Laboratorium der Mansfelder Ober-Berg- und Hütten-Direction [1]) beobachtet, und man erkannte bald, dass diese Färbungen in den Theilen der Lösung sich zeigten, wo die Einwirkung des an der Anode frei werdenden Sauerstoffs gering war. Diese Beobachtung führte zur Construction der kegelförmigen Kathode, deren schlitzförmige Oeffnungen in der Mantelfläche dem im Inneren aufsteigenden Sauerstoff gestatten, sich auch auf die Aussenseite des Kegels zu vertheilen, wodurch die angedeutete partielle Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul und der Salpetersäure zu Stickoxyd verhindert wird. Es empfiehlt sich daher bei sehr eisenreichen Lösungen anstatt der Platinschale die kegelförmige Platinkathode anzuwenden [2]).

Die Abscheidung von Wismuth kann als Oxychlorid bewerkstelligt werden.

Will man das Arsen als Chlorür abdestilliren, so benutzt man zweckmässig die Methode von Piloty und Stock (S. 130), weil bei dieser kein Eisen in die Lösung gebracht wird. Befindet sich das Arsen als Arsensäure in Lösung, so kann man es als Ammonium-Magnesiumarsenat fällen, nachdem man die Lösung zuerst mit Weinsäure versetzt und darauf mit Ammoniak alkalisch gemacht hat. Der Niederschlag muss aber, um ihn ganz frei von Eisen zu erhalten, in Salzsäure gelöst und in derselben Weise zum zweiten Male gefällt werden. Im Filtrate wird Eisen durch Schwefelammonium als Sulfid abgeschieden.

Eisenerze, namentlich schwefelhaltige, lassen sich auf die Weise auf Arsen untersuchen, dass man sie in möglichst fein gepulvertem Zustande in kochender Kalilauge suspendirt und dann Chlor in die Flüssigkeit leitet; Eisenhydroxyd scheidet sich aus, die Lösung enthält Kaliumarsenat.

Nach diesem Verfahren lässt sich auch Antimon von Eisen trennen.

Feste Verbindungen schmelzt man, zur Trennung des Eisens von Antimon und Zinn, mit Soda und Schwefel oder mit Natriumthiosulfat; Lösungen werden auf Zusatz von Salmiak und Ammoniak mit Schwefelammonium digerirt. In beiden Fällen erhält man unlösliches Eisensulfid. Eine geringe Menge von Schwefeleisen, welche

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 2 (1872). — [2]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl., S. 100.

dabei in der Regel in Lösung geht und dieselbe grün färbt, lässt sich durch Digeriren der Lösung mit etwas Salmiak ausfällen.

Ueber das Verhalten von Eisen und Zinn gegen Salpetersäure vergl. S. 162.

Gold reducirt man durch Oxalsäure, Platin fällt man als Kaliumplatinchlorid. Ueber die Abscheidung von Gold mittelst salzsauren Hydroxylamins siehe Gold (S. 244).

Die Trennung des Eisens von Zink kann, wenn es sich um geringe Mengen von Eisen, wie sie als Verunreinigung in Kupferzinklegirungen vorkommen, handelt, durch doppelte Fällung mit Ammoniak ausgeführt werden.

Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen muss letzteres als basisches Salz abgeschieden werden. Man neutralisirt die Lösung, welche das Eisen als Oxyd enthalten muss, nach vorherigem Zusatz von Salmiak, annähernd mit Ammoniak und giesst sie in einen Ueberschuss von Ammoniak oder von Ammoniumcarbonatlösung, indem man alle Operationen bei gewöhnlicher Temperatur ausführt. Da der erhaltene Eisenniederschlag immer noch Zink enthält, so muss er gelöst und die Fällung wiederholt werden.

Eine andere Trennung des Eisens von Zink beruht auf der Abscheidung des ersteren als basisches Acetat. Man neutralisirt die chlorwasserstoffsaure Lösung nach vorheriger starker Verdünnung mit Natriumcarbonat (oder reiner Natronlauge) in der Kälte, löst, wenn ein Niederschlag entstanden war, denselben in möglichst wenig Salzsäure oder Essigsäure auf, fügt überschüssige Natriumacetatlösung hinzu und kocht, bis der Niederschlag Neigung zeigt, sich abzusetzen. Die Flüssigkeit wird heiss abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. In beiden Fällen wird das Zink im Filtrat als Schwefelzink gefällt. Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff in ameisensaurer Lösung, nach S. 383 und 411 ausgeführt, bildet ebenfalls eine gute Trennungsmethode.

Dass Eisen in Gegenwart von Zink titrimetrisch bestimmt werden kann, ist nach dem, was S. 447 ausgeführt wurde, selbstredend.

Die elektrolytische Trennung des Eisens von Zink in der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze ist nicht möglich. Die quantitative Abscheidung beider Metalle zugleich gelingt nur, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisengehaltes beträgt. In diesem Falle kann man die Summe der beiden Metalle bestimmen, danach den Niederschlag in Schwefelsäure lösen und das Eisen mit Permanganat titriren (Classen, s. elektrolytische Trennung des Eisens von Nickel weiter unten).

Vortmann[1]) fällt das Zink nach folgendem Verfahren. Man

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 14, 549 (1893).

versetzt die Lösung der Metalle mit so viel Cyankalium, dass der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder auflöst, und fügt dann Natronlauge hinzu, wodurch das Eisen in Ferrocyankalium übergeht, welches in Gegenwart von freiem Alkali durch den Strom nicht zersetzt wird. Ein zu grosser Ueberschuss an Cyankalium ist zu vermeiden, da dieser die Fällung des Zinks beeinträchtigt. Als Kathode benutzt man eine versilberte Kupfer- (oder auch Platinschale) und fällt mit $ND_{100} = 0{,}3$ bis 0,6 Amp. Die Endreaction wird mit Schwefelammonium ausgeführt.

Die Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd geschieht am einfachsten in der Art, dass man in einer Probe der Substanz die Gesammtmenge des Eisens, und in einer anderen die Menge einer der beiden Oxydationsstufen ermittelt, wobei sich die andere aus der Differenz berechnen lässt. Die Bestimmung der Gesammtmenge kann nach vorhergegangener Oxydation zu Eisenoxyd auf gewichtsanalytischem oder volumetrischem Wege ausgeführt werden; man kann auch nach vorhergegangener Reduction das gesammte Eisen volumetrisch bestimmen.

Was die Ermittelung der einen oder anderen Oxydationsstufe betrifft, so wird man, wenn Oxyd und Oxydul in sehr ungleichen Mengen zugegen sind, immer die in kleinerer Menge vorhandene Verbindung direct ermitteln, damit nicht etwaige Versuchsfehler durch die Rechnung auf den kleineren Bestandtheil entfallen. Man titrirt also entweder das vorhandene Oxyd mit Zinnchlorür, oder das vorhandene Oxydul mit Permanganat oder Dichromat. Liegt die zu analysirende Substanz in fester Form vor, so muss beim Auflösen der Zutritt der Luft vermieden werden, was durch Einleiten von Kohlensäure in das zur Lösung dienende Gefäss geschehen kann.

Trennung des Eisens von Mangan.

Zur Trennung von Eisen und Mangan kann das Eisen nach drei verschiedenen Verfahren als basisches Salz abgeschieden werden. Die drei Verfahren haben den gemeinschaftlichen Ausgangspunkt, eine salzsaure Eisenchloridlösung mittelst eines Alkalicarbonats so weit zu neutralisiren, bis das Eisen in basisches Eisenchlorid, d. h. eine Lösung von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid, deren Zusammensetzung nach der Concentration und anderen Umständen wechselt, umgewandelt ist. Diese Lösung zeichnet sich durch eine dunkelblutrothe Farbe aus, erscheint im auffallenden Lichte trübe, im durchfallenden aber klar und scheidet das gesammte Eisen als basisches Eisenchlorid von wechselnder Zusammensetzung aus, wenn man sie entweder für sich zum Kochen erhitzt oder, nach Kessler[1]), in der Kälte mit Natriumsulfat

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 258 (1872) und **18**, 3 (1879).

versetzt. Vermischt man die neutralisirte Eisenlösung mit überschüssiger Natriumacetatlösung, so setzt sich das noch vorhandene Eisenchlorid in Eisenacetat um, welches Salz ebenfalls die Eigenschaft hat, beim Kochen alles Eisen als basisches Eisenacetat fallen zu lassen, so dass im letzteren Falle der Niederschlag also aus stark basischem Eisenacetat besteht. Sämmtliche Niederschläge sind in der bei ihrer Bildung frei werdenden Salzsäure bezw. Essigsäure unlöslich. Vorhandene starke Basen, wie Manganoxydul, Zinkoxyd etc. bleiben dabei in Lösung und werden im Filtrate vom Eisenniederschlage in geeigneter Weise abgeschieden. Je nach dem Verhältniss von Eisen und Mangan befindet sich eine geringe Menge des letzteren beim Eisenniederschlage und kann durch Wiederauflösen und erneute Fällung in Lösung gebracht werden. In der Regel genügt es, die zweite Eisenfällung mit Ammoniak zu bewirken, wobei ein Ueberschuss des letzteren jedoch zu vermeiden ist, damit sich nicht durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Manganhydroxyd ausscheidet. Die doppelte Fällung ist auch für die Bestimmung des Eisens erforderlich, weil der zuerst erhaltene Niederschlag stets alkalihaltig ist, und, falls fixes Alkali in der Lösung war, von diesem durch Auswaschen nicht befreit werden kann. Aus dem Gesagten ergeben sich die drei Trennungsmethoden.

1. Das Ammoniumcarbonatverfahren. Die salzsaure Lösung, welche frei von Schwefelsäure[1] sein muss, wird, wenn nöthig, mit Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und vom Ueberschuss der letzteren durch Abdampfen befreit. Man fügt Chlorammonium hinzu, wodurch bei unvorsichtig geleiteter Neutralisation das Mangan am Ausfallen verhindert wird, und verdünnt so weit, dass die Lösung nicht mehr als 3 bis 4 g Eisenoxyd im Liter enthält. Ein grösserer Gehalt an Eisenoxyd würde die Trennung ungenau machen. Alsdann stumpft man den grössten Theil der freien Säure mit Ammoniak ab und neutralisirt den Rest in der kalten Lösung mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat, die man unter beständigem Umrühren aus einer Bürette zutropfen lässt. Der beim jedesmaligen Zusetzen sich bildende Niederschlag verschwindet zuletzt nur nach langem Umrühren. Dabei nimmt die Lösung die eingangs erwähnte dunkle Färbung immer mehr an, und man hört mit dem Zusetzen des Ammoniumcarbonats auf, wenn die Lösung nach einigem Stehen trübe wird. Hat man diesen Punkt überschritten, ist also ein bleibender Niederschlag entstanden, so fügt man tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzu und lässt dieselbe geraume Zeit einwirken, so dass

[1]) Die Nothwendigkeit der Abwesenheit von Schwefelsäure ergiebt sich aus der von Kessler beobachteten fällenden Wirkung der Alkalisulfate, welche sich bemerkbar macht, sobald die Flüssigkeit annähernd neutralisirt ist. Eine vollständige Neutralisirung ist in diesem Falle kaum zu erreichen.

der Niederschlag durch die geringstmögliche Menge Essigsäure gelöst wird. Dieses Mittel, eine zu weit gegangene Neutralisirung zu corrigiren, ist indess von zweifelhaftem Erfolg. Es gelingt leichter, den richtigen Punkt zu treffen, wenn man in der Art verfährt, dass man gegen Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit schon dunkel gefärbt ist, einen Theil derselben in ein enges Glas abfüllt und in diesem die Wirkung eines ferneren tropfenweisen Zusatzes von immer verdünnterer Ammoniumcarbonatlösung beobachtet.

Nach erfolgter Neutralisirung erhitzt man zum Kochen und setzt dieses bis zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure fort. Setzt sich der Niederschlag nach Wegziehen der Flamme schnell zu Boden und ist die überstehende Lösung klar und farblos, so ist dieses ein Zeichen, dass die Operation in der richtigen Weise verlaufen ist. Erscheint die Flüssigkeit jedoch gelblich gefärbt, so war die Neutralisation nicht vollständig, oder man hatte zu viel Essigsäure zugesetzt. In diesem Falle fällt man das noch gelöste Eisen durch vorsichtiges Zutropfen von verdünntem Ammoniak. Die Flüssigkeit darf dadurch nur schwach alkalisch werden, weil ein Ueberschuss von Ammoniak Ausscheidung von Manganhydroxyd zur Folge haben würde. Der Niederschlag wird anfangs durch Decantation, zuletzt auf dem Filter mit heissem Wasser, dem man zuletzt einige Tropfen Ammoniak zusetzt, ausgewaschen. Zur vollständigen Trennung löst man den Niederschlag in Salzsäure und fällt das Eisen mit Ammoniak unter Vermeidung eines Ueberschusses. Der Eisenniederschlag wird durch Glühen in Oxyd verwandelt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, um eine Ausscheidung von Manganhydroxyd zu verhindern, durch Abdampfen concentrirt und das Mangan als Schwefelmangan abgeschieden (S. 364). Ueber die Fällung als Superoxyd s. S. 366 und 466.

2. Das Acetatverfahren. Eine durch Alkali neutralisirte Eisenchloridlösung enthält, wie S. 463 erwähnt wurde, das Eisen in Form einer Lösung von Hydroxyd in Chlorid. Um diese Lösung in basische Acetatlösung umzuwandeln, mit anderen Worten, um das Chlor des Chlorids an Natrium zu binden, ist nur so viel Natriumacetat erforderlich, als dem noch vorhandenen Eisenchlorid entspricht. Kessler[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Trennung des Eisens von Mangan die Beschränkung des Acetatzusatzes auf das gerade Nothwendige deshalb von Wichtigkeit ist, weil ein Ueberschuss von Acetat die Bildung von Manganacetat zur Folge hat, dieses Salz jedoch leicht in Säure und Basis zerlegt wird, welch letzterer Umstand das Mitfallen von Mangan mit dem Eisen erklärt.

Zur Ausführung der Neutralisation bringt man die in einem Kolben befindliche, das Eisen als Chlorid enthaltende, verdünnte Lö-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 258 (1872).

sung unter eine mit Natriumcarbonatlösung (100 Thle. krystallisirtes Salz im Liter) gefüllte Bürette und lässt unter starkem Umschwenken die Sodalösung so lange zufliessen, bis der Niederschlag aufhört, sich zu lösen. Alsdann lässt man aus einer anderen Bürette Salzsäure vom spec. Gewicht 1,01 tropfenweise hinzu, bis der Niederschlag oder die Trübung nach öfterem Umschütteln und nach längerer Einwirkung der Säure eben gelöst, die Lösung also klar geworden ist. Die Lösung wird so weit verdünnt, dass sie in 500 ccm 1 g Eisen enthält, und auf je 1 g Eisen mit 1 g krystallisirtem Natriumacetat und 1 g Essigsäure versetzt. (Ueber den Einfluss einer zu grossen Menge von Essigsäure vergl. bei Chrom.) Man kocht auf, filtrirt die klare, farblose Lösung nach dem Absetzen des Niederschlages sofort ab und wäscht diesen, wie unter 1. angegeben, aus, wobei man dem Waschwasser etwas Natriumacetat zufügt. Nur wenn es auf höchste Genauigkeit ankommt, wird man den Niederschlag zu lösen und die Fällung zu wiederholen haben. Zur Bestimmung des Eisens muss der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt werden.

Die Fällung des Mangans im Filtrate geschieht am besten als Superoxyd mit Hülfe von Brom. Man concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen bis auf etwa 250 ccm, neutralisirt annähernd mit Ammoniak oder Natriumcarbonat, versetzt mit einigen Tropfen Brom und erhitzt zum Sieden, wodurch das Mangansuperoxyd abgeschieden wird. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles überschüssige Brom verjagt ist, und der Niederschlag nach dem Auswaschen durch Glühen im Platintiegel in Mn_3O_4 übergeführt. Letzteres enthält indess, da es in Gegenwart von Natriumsalzen gefällt wurde, fixes Alkali. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt nach S. 362 mit Ammoniumcarbonat und erhält durch Glühen des Mangancarbonats reines Oxydul-oxyd. In der Lösung des Niederschlages kann das Mangan anstatt durch die zweite Fällung, auch titrimetrisch nach S. 371 bestimmt werden.

Um von vornherein einen alkalifreien Manganniederschlag durch Brom zu erhalten, benutzt man zur Neutralisation und Abscheidung des Eisens, anstatt Natriumcarbonat und -acetat, die entsprechenden Ammoniumsalze. Dass die Bedenken, welche vielfach gegen die Oxydation des Mangans durch Brom in chlorammoniumhaltiger Lösung erhoben wurden, unbegründet sind, haben Wolff[1]) und Holthof[2]) gezeigt. Letzterer Autor empfiehlt folgendermaassen zu verfahren. Die schwach essigsaure Lösung wird so stark verdünnt, dass auf je 0,1 g Mangan mindestens ½ Liter Flüssigkeit kommt. Zu der in einem, nur zu zwei Drittel gefüllten, Kolben befindlichen Lösung giebt man so viel Brom, dass dieselbe nach dem Umschütteln deutlich roth gefärbt ist

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 520 (1883). — [2]) Ibid. 23, 49 (1884).

und auch noch einige Tropfen ungelöstes Brom enthält. Alsdann lässt man unter starkem Umschwenken der Flüssigkeit möglichst schnell in dünnem Strahle höchst concentrirtes Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse hinzufliessen.

Unter starkem Aufschäumen, infolge von entweichendem Stickstoff, färbt sich die Flüssigkeit momentan schwarz von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd. Nachdem man sofort bis zum Aufkochen erhitzt hat, wodurch der Niederschlag sich zusammenballt, filtrirt man ohne Verzug auf ein ziemlich grosses Filter ab. Etwa am Glase haftende, durch Abreiben nicht zu entfernende Mengen des Niederschlages werden in wenig Salzsäure gelöst und in einem Becherglase nach Zusatz von etwas Bromwasser mit Ammoniak wieder gefällt. Dieselben werden entweder für sich abfiltrirt oder zum Hauptniederschlage gefügt und letzterer gründlich gewaschen. Mit Hülfe der Saugpumpe befreit man den Niederschlag schliesslich so viel als möglich von Wasser, schlägt ihn ins Filter ein, drückt dieses fest an die Wand eines Platintiegels an und erhitzt den schräg liegenden Tiegel vorsichtig vom Rande aus, zuletzt in aufrechter Stellung, so stark wie möglich. Nach Holthof ist diese Art des Trocknens und Glühens dem Glühen des im Trockenschrank entwässerten Niederschlages vorzuziehen, weil bei letzterem Verfahren ein Verlust durch Decrepitiren unvermeidlich ist.

Zum guten Gelingen der Operation sind einige Punkte der besonderen Beachtung werth. Das anzuwendende Ammoniak muss genügend concentrirt sein; bei grösseren Mengen Flüssigkeit ist solches vom spec. Gewicht 0,88 bis 0,90 zu wählen, bei geringen Mengen genügt das spec. Gewicht 0,925. Ferner ist auf die angegebene Verdünnung der Lösung, auf genügenden Bromzusatz, sowie auf eine schnelle Vermischung derselben mit dem Ammoniak zu achten, weil sich sonst Brom und Ammoniak in Stickstoff und Bromammonium umsetzen, wobei alsdann ein Theil des Mangans der Oxydation und Ausfällung entgeht. Man thut daher, zumal bei grossem Mangangehalt, wohl, die Filtrate nach dem Ansäuern zu concentriren und, nach dem Erkalten, mit Brom und Ammoniak auf einen Mangangehalt zu prüfen.

Zeigt der geglühte Niederschlag eine graue Färbung, so deutet dieses auf einen Gehalt an Chlorür, welches aus den letzten, durch Auswaschen sehr schwer aus dem Niederschlage zu entfernenden Spuren von Chlorammonium herrührt. Man digerirt in diesem Falle den geglühten Niederschlag mit einigen Tropfen stark verdünnten Ammoniaks, trocknet und glüht rasch, um den gebildeten Salmiak zu verflüchtigen. Da es sich hierbei nur um Spuren von Chlorverbindungen handelt, so ist ein Verlust durch Verflüchtigen von Chlormangan nicht zu befürchten (vergl. S. 362).

Wolff (S. 466) fällt das Mangan aus der salmiakhaltigen Lösung, indem er einen mit Bromdämpfen beladenen Luftstrom in die stark ammoniakalisch gemachte Lösung einleitet. Letztere muss so viel

Ammoniak enthalten, dass sie nach beendeter Operation noch ammoniakalisch ist. Den Brom-Luftstrom erzeugt man dadurch, dass man einen Luftstrom durch eine mit Bromwasser und etwas ungelöstem Brom beschickte Waschflasche drückt oder saugt. Ein 15 bis 20 Minuten langes Durchleiten genügt in der Regel, um selbst grössere Manganmengen abzuscheiden.

Um das Ansetzen einer geringen Menge des Niederschlages an die Glaswand zu vermeiden, empfiehlt Alt[1]), welcher die Ursache dieser Erscheinung in der Oxydation des Mangans durch die in der ammoniakalischen Lösung enthaltene Luft erkannt hat, diese Luft vor dem Zusatz des Ammoniaks durch Kochen der schwach sauren Flüssigkeit auszutreiben. Leitet man alsdann durch die ammoniakalisch gemachte, siedend heisse Flüssigkeit einen Brom-Luftstrom, so scheidet sich das Superoxyd sehr schön ab und kann leicht ohne Verlust auf das Filter gebracht werden.

3. Das Sulfatverfahren. Dieses von Kessler (s. S. 463) angegebene Verfahren besteht darin, dass man die nach S. 465 genau neutralisirte Lösung, nach dem Verdünnen, auf je 1 g Eisen mit 15 ccm einer Natriumsulfatlösung versetzt, welche 100 g krystallisirtes Salz im Liter enthält. Da die Fällung in der Kälte geschieht, so hat sie den Vorzug der Zeitersparniss vor den anderen Methoden. Nach dem Absitzen bei gewöhnlicher Temperatur wird der abfiltrirte Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen. Es muss bemerkt werden, dass der Niederschlag von mehreren Autoren als basisches Eisensulfat bezeichnet wird, obgleich sich diese Bezeichnung bei Kessler nicht findet. Der Niederschlag ist bis auf weitere Untersuchung, gerade so wie der beim Ammoniumcarbonatverfahren erhaltene, als basisches Eisenchlorid zu betrachten, wie dies aus Graham-Otto's Lehrbuch der anorg. Chemie (5. Aufl. von Michaelis) IV, 614 hervorgeht, wo von den Lösungen der basischen Eisenchloride hervorgehoben wird, dass dieselben auf Zusatz verschiedener Salzlösungen, u. a. von neutralen Alkalisalzen, gefällt werden.

Die Bestimmung von Eisen neben Mangan kann auch auf rein titrimetrischem Wege geschehen, indem man in einer Probe der Lösung das Mangan, nach Abscheidung des Eisens mittelst Zinkoxyd, wie S. 373 beschrieben, bestimmt, und in einer anderen Probe das Eisen titrirt.

Eine weitere Methode zur Titrirung des Mangans neben Eisen wird bei Roheisen angegeben werden.

Nach Volhard[2]) lassen sich Eisen und Mangan mittelst Quecksilberoxyd vollständig von einander scheiden. Die Trennung beruht darauf, dass Eisenoxyd aus der Lösung des Chlorids, nicht eines Sauerstoffsalzes, durch Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur

---

[1]) Chem.-Ztg. 13, 1339 (1889). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 198, 332 (1879).

rasch und vollständig frei von Alkalien gefällt wird (alkalische Erden fallen mit), während Manganchlorür mit Quecksilberoxyd in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag giebt. Beim Erwärmen tritt sofort Fällung des Mangans unter theilweiser Reduction des Quecksilbers zu Metall ein.

Zur Ausführung der Trennung versetzt man die verdünnte, möglichst neutrale Lösung, welche das Eisen als Chlorid, das Mangan als Chlorür enthält, mit einem Ueberschuss von aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, filtrirt rasch mit Hülfe der Saugpumpe ab und wäscht einmal mit kaltem Wasser aus. Den noch Spuren von Mangan enthaltenden Niederschlag von Eisenhydroxyd löst man auf dem Filter in heisser Salzsäure auf, verdampft die überschüssige Säure und wiederholt die Operation. Den mehrmals mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag kann man durch Glühen ohne weiteres in Oxyd überführen.

Nachdem man die vereinigten Filtrate bis auf ein kleines Volumen concentrirt hat, verdampft man die Flüssigkeit auf Zusatz von etwas Quecksilberoxyd in der Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand. Es hinterbleibt Manganoxyduloxyd, welches entweder als solches oder, nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure, als Sulfat gewogen wird.

Die elektrolytische Trennung des Eisens von Mangan in der Form, wie sie bis heute möglich ist, ist deshalb von geringerem Interesse, weil es in der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle sich um die Ermittelung des Mangans und nicht des Eisens handelt, die Bestimmung des Mangans aber nach der Abscheidung des Eisens mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so dass in anbetracht der guten gewichtsanalytischen und volumetrischen Methoden, welche wir besitzen, diese meist den Vorzug vor den elektrolytischen verdienen. Die Trennung des Eisens von geringen Mengen von Mangan auf elektrolytischem Wege gelingt in der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze und beruht auf folgender Grundlage.

Wie schon bei Mangan, S. 368, ausgeführt ist, wird dieses Metall bei der elektrolytischen Zersetzung von geeigneten Lösungen nicht als solches, sondern als Superoxyd an der Anode ausgeschieden [s. Quant. Anal. durch Elektrolyse, 4. Aufl. (1897), S. 160, vom Verfasser]. Das entstehende Superoxyd ist aber nicht beständig bei Gegenwart von Oxalsäure. Letztere reducirt dasselbe zu Oxydul, wobei der frei werdende Sauerstoff zur Ueberführung der Oxalsäure in Wasser und Kohlensäure verwandt wird. Erhitzt man eine Lösung von Ammoniumoxalat bis nahe zur Siedetemperatur, so findet Dissociation statt in der Art, dass Ammoniak entweicht und freie Oxalsäure in der Lösung enthalten ist. Trägt man in eine solche siedende Lösung Mangansuperoxyd ein, so geht dasselbe ohne weiteres in Auflösung. Es kann also hiernach Mangansuperoxyd weder bestehen bei Gegenwart von freier Oxalsäure, noch bei Gegenwart von Ammoniumoxalat, welches bis auf 80 bis 85^0 erhitzt worden ist. Nun bildet das Mangan mit

Ammoniumoxalat ein lösliches Doppelsalz. Setzt man die Auflösung der Einwirkung des Stromes aus, unter gleichzeitiger Erhitzung derselben auf 80 bis 90°, so macht man die Beobachtung, dass das an der Anode auftretende Mangansuperoxyd sich wieder auflöst. Auf dieser Thatsache beruht die Trennung des Mangans von Eisen.

Man bildet die Lösung der oxalsauren Doppelsalze, wie S. 445 angegeben wurde, wendet aber, um einen zur Lieferung der freien Oxalsäure genügenden Ueberschuss an Ammoniumoxalat zu haben, 8 bis 10 g dieses Salzes an und elektrolysirt die auf 80 bis 90° erhitzte Lösung mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,5$ Amp. Nach beendeter Reduction giesst man die Flüssigkeit ab, spült den Eisenniederschlag zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol ab, und entfernt Spuren eines Superoxydniederschlages, der sich auf dem Eisen abgesetzt hat, durch sanftes Reiben mit dem Finger.

In der vom Eisen befreiten Flüssigkeit fällt man das Mangan als Schwefelmangan durch Schwefelammonium, wobei man indess, da Schwefelmangan in oxalsäurehaltigen Lösungen sich langsamer ausscheidet, das Gefäss so lange stehen lassen muss, bis der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat und die Lösung rein gelb erscheint.

Kaeppel[1]) bewirkt die Abscheidung des Eisens bei Gegenwart von Mangan in der Lösung der pyrophosphorsauren Doppelsalze. Derselbe trägt die Lösung von Eisenoxydulammoniumsulfat und Manganoxydulammoniumsulfat, welche bei seinen Versuchen zwischen 0,1 und 0,15 g Eisen und 0,035 bis 0,11 g Mangan enthielt, unter Umrühren in die kochende Lösung von 12 g Natriumpyrophosphat und fügt, nachdem die Lösung klar geworden ist, fünf Tropfen Phosphorsäure hinzu. Tritt durch die Phosphorsäure wieder Trübung ein, so wird dieselbe durch einige Tropfen Natriumpyrophosphatlösung eben wieder gelöst. Die Lösung wird auf 230 bis 250 ccm verdünnt und in der als Anode dienenden Platinschale (welche nicht mattirt zu sein braucht) mit einem Strome, dessen Stärke und Spannung der Autor zu 1,8 bis 2,5 Amp. bezw. 4 Volt angiebt (vergl. hierzu die Bemerkung S. 370), elektrolysirt. Die Flüssigkeit wird während der $8^1/_2$ bis $9^1/_2$ Stunden dauernden Operation auf 30 bis 40° erwärmt. Das Auswaschen geschieht ohne Stromunterbrechung. Die gefundenen Eisenmengen betrugen 14,02 bis 14,19 Proc. gegenüber dem berechneten Gehalt von 14,28 Proc. Die elektrolytische Bestimmung des Mangans nach der Eisenabscheidung ist nicht möglich.

Die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt geschieht nach dem für die Trennung des ersteren von Mangan angegebenen Ammoniumcarbonat- oder nach dem Acetatverfahren. Eine doppelte Fällung ist immer anzurathen. Aus dem Filtrate vom Eisen scheidet man Nickel und Kobalt mit Ammoniak und Schwefelammonium ab.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 276 (1898).

Anstatt das Eisen in der mit Ammoniumcarbonat neutralisirten Lösung zu fällen, kann man, wenn man eine mehrfach wiederholte Fällung nicht scheut, das Eisen auch in der mit Salmiak versetzten, heissen Lösung durch überschüssiges Ammoniak abscheiden. Die Lösung und Fällung muss aber, besonders bei grösseren Eisenmengen, drei- bis viermal, überhaupt so oft wiederholt werden, bis das Filtrat durch etwas Schwefelammonium nicht mehr gebräunt wird. Die ersten Waschungen mit ammoniakhaltigem Wasser werden durch Decantation und Filtration nur unvollständig durchgeführt. Will man aus dem eingedampften Filtrate die durch die wiederholten Operationen eingeführten grossen Mengen von Chlorammonium durch Glühen entfernen, so darf das Glühen nicht im Platintiegel geschehen, wenigstens nicht bei Anwesenheit von Nickel, weil das Nickel auf dem Platin schwer zu entfernende Flecken erzeugt.

Eisen lässt sich von Nickel und Kobalt durch Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze nicht trennen, es fallen vielmehr Legirungen des Eisens mit den beiden Metallen aus, welche man nach dem Wägen auflöst, um das Eisen titrimetrisch, und das Nickel oder Kobalt aus der Differenz zu bestimmen. Man bildet mit Hülfe von 8 g Ammoniumoxalat die Doppelsalze in der S. 445 beschriebenen Weise und elektrolysirt die auf 60 bis 70° erwärmte Lösung. Unter Anwendung einer Stromdichte von 0,5 bis 1,0 Amp. (2 bis 3 Volt Elektrodenspannung) dauert die Fällung von ca. 0,25 g der Legirung vier bis fünf Stunden, bei 1,5 bis 2,0 Amp. (3 bis 3,6 Volt) höchstens zwei Stunden. Man übergiesst den Niederschlag von Eisen und Kobalt in der bedeckten Schale mit verdünnter Schwefelsäure, fügt nach und nach concentrirte Säure hinzu, so dass die Flüssigkeit sich erhitzt, und titrirt das Eisen mit Kaliumpermanganat. Um die rothe Farbe der Kobaltlösung zu compensiren, fügt man eine geeignete Menge von Nickelsulfat hinzu (vergl. S. 419); nach beendeter Oxydation lässt sich die durch den Ueberschuss des Permanganats erzeugte Färbung alsdann leicht erkennen.

Der Eisen-Nickelniederschlag ist gegen verdünnte Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure sehr widerstandsfähig und wird am besten in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst. In diesem Falle ist es einfacher, die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren und, nach Verjagung des Ueberschusses, das Eisenoxyd mit Zinnchlorür zu titriren, ein Verfahren, welches auch auf den Eisen-Kobaltniederschlag anwendbar ist.

Eine Trennung des Eisens von Zink erreicht Vortmann[1]) dadurch, dass er die Lösung mit 4 bis 6 g Seignettesalz und darauf mit concentrirter Natronlauge versetzt, und alsdann mit einem Strome von $ND_{100} = 0,3$ bis 0,6 Amp. das Eisen in zwei bis vier Stunden niederschlägt, wobei das Nickel in Lösung bleibt.

[1]) Monatsh. f. Chem. 14, 547 (1893).

Specielle Methoden.

Analyse von Eisen und Stahl.

Die häufig vorkommenden Differenzen, welche sich in den von verschiedenen Chemikern gemachten Bestimmungen der wichtigsten Bestandtheile des Eisens und Stahls, namentlich des Mangans, zeigen, und deren Hauptgrund in der Verschiedenheit der angewandten Methoden liegt, haben den „Verein deutscher Eisenhüttenleute" veranlasst, verschiedene Untersuchungsverfahren prüfen und einheitliche Methoden feststellen zu lassen, um dadurch die Unsicherheit der analytischen Daten zu beschränken und, soweit die Natur der Sache es erlaubt, ein einheitliches Arbeiten zu erzielen.

Im Juni 1890 beschäftigte sich die aus den Chemikern Dr. v. Reis, Ukena und Wolff bestehende Commission mit der Prüfung der für die Manganbestimmung am meisten benutzten beiden Titrirmethoden: dem Permanganat- und dem Chloratverfahren, und kam zu dem Resultat, dass beide Methoden, in der weiter unten beschriebenen Weise ausgeführt, als gleichwerthige Normalproben gelten können [1]).

Bestimmung des Mangans nach der Permanganatmethode.

Die Permanganatmethode, wie sie nach den Angaben von Volhard S. 371 und 373 beschrieben wurde, ist von Wolff in der Weise für die Bedürfnisse der Praxis abgeändert worden, dass die salzsaure Lösung der Substanz direct mit Zinkoxyd neutralisirt, von letzterem aber ein möglichst geringer Ueberschuss zugesetzt wird, und die Titration in der den Eisenniederschlag enthaltenden Flüssigkeit vorgenommen wird. Als Titerflüssigkeit dient eine Auflösung von 9 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser, welche durch ausgewaschenen Asbest in eine Spritzflasche filtrirt wird. Letztere gestattet, mittelst der in Fig. 34 angedeuteten Anordnung ein bequemes Füllen der Büretten, indem man den punktirt gezeichneten Gummischlauch *g* bei *a* löst, die Mündung *a* des Ausflussrohres in die Bürette einführt und durch den Schlauch bläst, bis die Bürette gefüllt ist. Danach schliesst man die Oeffnung *a* wieder durch den Gummischlauch und bewahrt die Flasche, vor Licht geschützt, in einem Schranke auf. Erfahrungsgemäss ändert sich der Titer innerhalb vier Wochen nicht.

Fig. 34.

---

[1]) Stahl u. Eisen **11**, 373 (1891).

Die Bürette ist zweckmässig an einem in der Fig. 35 gezeichneten Holzgestell, wie der Gewehrlauf im Schaft, mittelst zweier Drahtschlingen befestigt. Der Fuss des Gestelles wird auf den Tisch festgeschraubt und das Ganze, solange nicht gearbeitet wird, mit einem (punktirt gezeichneten) Cylinder aus Pappe überdeckt. Man liest bei auffallendem Lichte ab; der Meniscus zeigt an der hinteren Wand der Bürette einen feinen Lichtstreifen, der sich sehr gut mit den Theilstrichen einstellen lässt, wodurch ein scharfes Ablesen möglich ist. Nach dem Gebrauche füllt man die Bürette bis über den Nullpunkt, verschliesst sie mit einem Stopfen und stülpt den Mantel darüber, so dass sie jederzeit zum Gebrauche fertig ist.

Fig. 35.

Da nach den Erfahrungen genannter Chemiker die Methode nur dann gute Resultate giebt, wenn bei der Titerstellung der Chamäleonlösung genau in derselben Weise verfahren wird, wie bei der eigentlichen Titration, d. h. in der Weise, dass man eine Lösung von bekanntem Mangangehalte, auf welche die Chamäleonlösung gestellt werden soll, genau so mit Zinkoxyd neutralisirt, wie eine Eisen-Manganlösung, so erscheint es zweckmässig, zunächst die Operation an einem praktischen Beispiel (Titration eines Spiegeleisens) zu erläutern.

In der Regel werden zwei Einwagen, eine für die Vorprobe, die andere für die maassgebende Probe, gemacht. Man löst also je 1 g Spiegeleisen in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase oder einem hohen Erlenmeyer-Kolben (75 mm Bodendurchmesser, 200 mm Höhe) in etwa 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) unter Erwärmen auf und fügt nach erfolgter Lösung ca. 1 g Kaliumchlorat hinzu. Sobald der Chlorgeruch zum grössten Theil verschwunden ist, wird verdünnt, in eine flache Porcellanschale filtrirt, Glas und Filter mit einer Mischung von 30 ccm Salzsäure in 1 Liter Wasser ausgewaschen und die Lösung auf Zusatz von etwa 20 ccm Salzsäure und etwa 3 g Kaliumchlorat in der bedeckten Schale erwärmt, bis die Chlorentwickelung aufgehört hat. Danach wird das Uhrglas durch einen untergelegten Glasstab gelüftet und die Lösung bis auf etwa 100 ccm eingedampft. Man giesst das

Ganze in einen Erlenmeyer-Kolben von 1 Liter, spült die Schale nach und kocht kurze Zeit auf, um etwa noch vorhandenes Manganoxyd in Oxydul überzuführen.

Zur Neutralisation der Säure bezw. zur Fällung des Eisens wird nun in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd (s. S. 374, Anmerkung) in kleinen Mengen unter jedesmaligem guten Umschütteln hinzugegeben, bis eben alles Eisenoxyd ausgefällt ist, was an dem plötzlichen Gerinnen der Lösung zu erkennen ist. Sollte die über dem Niederschlage stehende bräunlich gefärbte Flüssigkeit nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen nicht wasserklar werden, so fügt man vorsichtig in kleinen Mengen Zinkoxyd unter Umschütteln und Erwärmen hinzu, bis eine wasserklare Lösung entsteht. Der Eisenniederschlag muss die dunkelbraune Farbe des Eisenhydroxyds zeigen, darf also nicht so viel Zinkoxyd enthalten, dass er heller gefärbt erscheint, weil ein grösserer Ueberschuss des letzteren ein zu niedriges Resultat zur Folge hat (vergl. S. 379); ein geringer Ueberschuss, namentlich in Form von compacten Stückchen, schadet nicht. Eine etwaige milchige Trübung der Lösung (vergl. S. 373) wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure, Erwärmen und Umschütteln weggenommen und das Ganze auf ca. 400 ccm verdünnt. Letzteres geschieht einfach in der Weise, dass man die Kolben bis zur Höhe einer Marke mit Wasser füllt, welche an einem Fusse des Fig. 36 abgebildeten Stuhles mit

Fig. 36.

Hülfe eines Kolbens von gleichen Dimensionen ein- für allemal angebracht ist.

In die auf 80° erhitzte Vorprobe lässt man jetzt aus der Bürette einige Cubikcentimeter Chamäleon weniger fliessen, als man voraussichtlich gebraucht, schüttelt um und lässt den Niederschlag nur so weit absitzen, dass man die Färbung der Lösung beurtheilen kann. Hierzu benutzt man zweckmässig den Fig. 36 abgebildeten Stuhl.

Man fährt mit dem Zusatz von Chamäleon fort, indem man jedesmal 1 ccm zufliessen lässt, bis die Röthung nach wiederholtem Umschütteln bestehen bleibt, und setzt dann zu der maassgebenden Probe sofort das abgelesene Volumen Chamäleon weniger 1 ccm. Darauf fügt man jedesmal 0,2 ccm hinzu, bis die Flüssigkeit die Röthung angenommen hat, welche 0,1 ccm Chamäleon in 400 ccm erzeugt. Letzteren Farbenton prägt man sich ein, indem man 0,1 ccm der betreffenden Chamäleonlösung zu 400 ccm Wasser giebt. Zieht man alsdann von dem verbrauchten Volumen Titerlösung 0,1 ccm ab, so wird man der Wahrheit so nahe wie möglich sein.

Man könnte auch bis zur eben auftretenden, und nach starkem Schütteln bleibenden Röthung titriren und das hierzu verbrauchte Volumen ohne Abzug in Rechnung ziehen. Indessen ist zu beachten, dass, besonders bei contradictorischen Arbeiten, zwischen den beiden Chemikern leicht Streitigkeit über die Endreaction entstehen kann. Die Röthung, hervorgebracht durch einen Ueberschuss von 0,1 ccm, lässt sich aber nicht leugnen, und sollte wirklich ein Fehler von 0,1 ccm dabei gemacht werden, so entspricht dieses Volumen, gemäss dem Gehalte der Titerflüssigkeit (S. 472), von welcher 1 ccm rund 0,005 g Mn anzeigt, 0,0005 g Mn oder, bei einer Einwage von 1 g Probe (bei einem Mangangehalt unter 20 Proc.), 0,05 Proc. Mn. Da man bei Mangangehalten von 20 bis 50 Proc. nur 0,5 g einwägt, so würde der Fehler bei solchen Proben höchstens 0,1 Proc. und bei 0,3 g Einwage (für einen Gehalt von über 50 Proc.) höchstens 0,17 Proc. Mn betragen.

Bei der Betriebscontrole, wo man es immer mit derselben Sorte von Erz, Roheisen oder Flusseisen zu thun hat, wo also der Mangangehalt in engen Grenzen schwankt (z. B. bei Röstspath von 8 bis 12 Proc., bei Thomaseisen von 1 bis 4 Proc., bei Flusseisen von 0,2 1 Proc. Mn) und die Genauigkeit keine sehr grosse zu sein braucht, titrirt man nur eine Probe, setzt von der Titerflüssigkeit 1 oder 2 ccm weniger als voraussichtlich erforderlich hinzu und geht dann mit jedesmaligem Zusatz von 0,5 ccm vor, bis zur bleibenden Röthung. Auch hierbei lässt sich bei einiger Uebung das Volumen bis auf 0,1 ccm schätzen, der Fehler also auf 0,05 Proc. Mn beschränken.

Liegen Proben von ganz unbekanntem Mangangehalt vor, so empfiehlt es sich, drei Einwagen zu machen. Bei der ersten lässt man die Chamäleonlösung in Mengen von je 5 ccm zufliessen, zur zweiten setzt man das gefundene grösste Volumen zu, welches noch keine Röthung hervorbrachte, und fährt mit dem Zusatz von je 1 ccm fort, bei der dritten in analoger Weise mit je 0,2 ccm bis zur Röthung, wie oben beschrieben wurde.

Was nun die Titerstellung der Permanganatlösung anlangt, so kann dieselbe, wie früher erwähnt, auf sehr verschiedene Weise geschehen (vergl. S. 449). Hat man den Titer auf irgend eine Weise

bestimmt, z. B. mit Eisen oder Oxalsäure, weiss man also genau, wie viel Uebermangansäure in 1 ccm der Lösung enthalten ist, so müsste man nach dem S. 371 Gesagten, mit Hülfe der Gleichung:

$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2,$$

welche die Umsetzung bei der Titration theoretisch darstellt, ohne weiteres berechnen können, wie viel Manganoxydul durch 1 ccm Permanganat angezeigt wird. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, dass man unter Zugrundelegung dieser Rechnung zu wenig Mangan findet, und der Grund davon ist der, dass bei dem Zinkoxydverfahren, wie es beschrieben wurde, nicht alles vorhandene Manganoxydul zu Superoxyd oxydirt wird, so dass, wenn bleibende Röthung eingetreten ist, etwa nur 99 Proc. des Oxyduls höher oxydirt worden sind. Da die Reaction somit nicht nach dem angegebenen Schema verläuft, so ist es nöthig, den wahren Wirkungswerth des Chamäleons gegen eine bekannte Menge Manganoxydul, unter den speciellen Bedingungen der Methode, empirisch zu ermitteln, oder aber eine Correctur für den theoretischen Titer der Chamäleonlösung aufzustellen. Die Correctur ergiebt sich in folgender Weise mit Hülfe der Chamäleonlösung selbst, wozu man den Gehalt derselben nicht zu kennen braucht. Bei der Reduction von Kaliumpermanganat mittelst Salzsäure entstehen aus 1 Mol. Mn_2O_7, 2 Mol. MnO. Oxydirt man diese 2 Mol. MnO mit derselben Permanganatlösung, so ergiebt das obige Schema den theoretischen Verbrauch an Permanganat mittelst der Proportion:

$$3 \text{ Mol. } MnO : 1 \text{ Mol. } Mn_2O_7 = 2 \text{ Mol. } MnO : x,$$

woraus

$$x = {}^2/_3 \text{ Mol. } Mn_2O_7.$$

Mit anderen Worten, nimmt man eine gewisse Gewichtsmenge Mn_2O_7, enthalten in einem bestimmten Volumen Chamäleon, reducirt dieselbe zu MnO und will sie darauf mit derselben Lösung zu MnO_2 oxydiren, so braucht man theoretisch zwei Drittel der angewandten Gewichtsmenge Mn_2O_7 oder des angewandten Volumens Chamäleon. Man müsste daher zur Umwandlung von 100 ccm einer beliebigen Chamäleonlösung (nach der Reduction derselben mit Salzsäure und Neutralisation mit Zinkoxyd) in MnO_2, 66,66 ccm derselben Lösung verbrauchen. Nun ist aber bei Anstellung dieses Versuches mit verschieden starken Chamäleonlösungen zu verschiedenen Zeiten und in mehreren Laboratorien gefunden worden, dass hierbei nicht 66,66, sondern nur 66 ccm Lösung erforderlich sind. Hieraus ergiebt sich die anzubringende Correctur wie folgt.

Gesetzt, man habe zur vollständigen Oxydation von 0,6285 g reiner krystallisirter Oxalsäure (entsprechend 5 Mol.) 36,3 ccm der Chamäleonlösung verbraucht, so enthalten diese letzteren, nach der Gleichung auf S. 452, 0,1098 g Mn, woraus der wirkliche Mangangehalt in 100 ccm gefunden wird mit Hülfe der Proportion:

$$36,3 : 0,1098 = 100 : x; \quad x = \frac{10,98}{36,3} = 0,3025.$$

Würde man nun diese 100 ccm reduciren, mit Zinkoxyd behandeln und mit derselben Lösung titriren, so würden nach dem oben Gesagten 66 ccm verbraucht werden. Hieraus ergiebt sich

$$66 : 0,3025 = 1 : x; \quad x = 0,00458,$$

d. h. 1 ccm der Chamäleonlösung zeigt 0,00458 g Mn an. Diese Zahl ist somit der Titer der Lösung.

Verbraucht man also bei einer Einwage von 1 g der zu untersuchenden Probe v ccm Chamäleon, so ist der Gehalt der Probe gleich 0,458 v Proc. Mn.

Man kann aber, wie oben gesagt, den Titer der Lösung auch direct auf eine Lösung von bekanntem Mangangehalt stellen. Wägt man z. B. 0,5 g Kaliumpermanganat, dessen Mangangehalt gewichtsanalytisch zu etwa 38,43 Proc. Mn gefunden wurde, ab, reducirt durch Kochen mit ca. 20 ccm Salzsäure, neutralisirt mit Zinkoxyd und titrirt mit der Chamäleonlösung, von welcher man v ccm verbraucht, so ist der Titer $= \frac{38,43 \cdot 0,5}{100\,v}$.

Auflösen der Eisenproben. Die Operation ist am Beispiel für Spiegeleisen, S. 473, schon gezeigt worden. Die Oxydation kann, anstatt mit Kaliumchlorat, auch mit Baryum- oder Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden.

Sämmtliche Eisensorten, Flusseisen und Stahl einbegriffen, können auch auf folgende Weise, welche für Ferrosilicium besonders zu empfehlen ist, in Lösung gebracht werden. Man löst die Probe in den S. 473 erwähnten Glasgefässen, oder auch in einer Porcellanschale in Salzsäure, giebt später etwa 15 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) hinzu und dampft scharf zur Trockne. Die trockene Masse wird in ca. 20 ccm Salzsäure gelöst, mit 3 g Kaliumchlorat oxydirt und in derselben Weise, wie S. 473 beschrieben, weiter behandelt, bis zur Fällung mit Zinkoxyd. Es ist anzurathen, sich vor dem Zusatz des Zinkoxyds zu überzeugen, dass alles Eisen oxydirt ist, was einfach durch Zusammenbringen eines Tropfens der Lösung mit einem Tropfen Kaliumferricyanid auf einer Porcellanplatte geschieht, wobei keine grünliche Färbung mehr entstehen darf. Ein Gehalt an Eisenoxydul würde das Resultat zu hoch ausfallen lassen.

Von Flusseisen und Stahlsorten, ebenso von Erzen und Schlacken, die mit Salzsäure einen manganfreien und gegen Kaliumpermanganat indifferenten Rückstand geben, löst man je 1 g in dem Erlenmeyer-Kolben, in welchem die Titration vorgenommen wird, mit 20 ccm Salzsäure auf, giebt etwa 3 g Kaliumchlorat hinzu, kocht, bis das Chlor ausgetrieben ist, fällt mit Zinkoxyd und titrirt.

Erze und Schlacken, welche manganhaltigen Rückstand hinter-

lassen, werden in einer Porcellanschale mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt. Nach dem Abdampfen zur Trockne braucht nur so weit erhitzt zu werden, bis die gallertartige Kieselsäure körnig wird und sich leicht filtriren lässt. Die salzsaure Lösung des Rückstandes wird in den Erlenmeyer-Kolben filtrirt und der ausgewaschene Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Nachdem die Schmelze in derselben Weise wie die ursprüngliche Substanz behandelt worden, wird das Filtrat von der Kieselsäure mit dem ersten vereinigt. Die Lösung wird eingekocht, mit Zinkoxyd neutralisirt und titrirt.

Substanzen, welche, wie z. B. Thomasschlacken, so viel Phosphor (oder Arsen) enthalten, dass die vorhandene Eisenmenge nicht hinreicht, um alle Phosphorsäure (oder Arsensäure) niederzuschlagen, werden vor der Fällung mit Zink mit einer genügenden Menge von manganfreiem Eisen versetzt, oder man giebt gleich beim Lösen der Probe etwa 0,5 g Eisenerz von bekanntem Mangangehalt, der später in Abzug gebracht wird, hinzu.

Ueber den Einfluss, welchen die Gegenwart fremder Metalle auf das Resultat ausübt, ist zu bemerken, dass Kupfer, da es durch Zinkoxyd als Hydroxyd vollständig ausgefällt wird, nicht in betracht kommt. Nickel und Blei erhöhen das Resultat nur, wenn sie in grösseren Mengen, Kobalt und Chrom dagegen, wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind. Zur Entfernung von Kobalt (Nickel und Blei) wird die mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzte Lösung wieder mit Salzsäure angesäuert, nach Abfiltriren der Sulfide durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Kaliumchlorat oxydirt und dann in gewöhnlicher Weise weiter behandelt. Blei allein kann auch mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Zur Entfernung von Chrom wird das Mangan zunächst, wie in der nachstehend beschriebenen Chloratmethode, als Superoxyd gefällt, nach dessen Lösung in Salzsäure in gewöhnlicher Weise weiter gearbeitet wird. Wolfram bleibt als unlösliche Wolframsäure im Rückstand und wird abfiltrirt.

Allgemeine Bemerkungen. Da die Menge des vorhandenen Zinkchlorids ohne Einfluss auf das Resultat ist, so ist es gleichgültig, ob die Lösung vor der Fällung mit Zinkoxyd eine grössere oder geringere Menge freier Salzsäure enthält.

Bei zu langsamem Zusatze der Titerlösung fallen die Resultate etwas zu niedrig aus, deshalb ist eine Vorprobe in der Regel nothwendig.

Um ein Ueberschäumen der Flüssigkeit beim Zusatze des Kaliumchlorats zu vermeiden, fügt man dasselbe zweckmässig in Form von Stücken hinzu, welche man erhält, indem man eine in einer flachen Porcellanschale fest zusammengedrückte Schicht des Salzes, von 2 cm Dicke, mit Wasser durchtränkt, scharf trocknet und den so erhaltenen Kuchen in Stückchen von etwa 3 g zerbricht.

Einzelne Operationen bei der vorhin beschriebenen Methode werden in verschiedenen Hüttenlaboratorien in etwas veränderter Form aus-

geführt. So ist es beispielsweise auch üblich, Permanganatlösungen von verschiedener Stärke anzuwenden, je nachdem die Proben mehr oder weniger reich an Mangan sind, und die Titerstellung mit Hülfe von Hüttenproducten zu machen, deren Mangangehalt gewichtsanalytisch ermittelt wurde. Für die Bestimmung von Mangangehalten unter 20 Proc. benutzt man Lösungen mit 4 g Permanganat im Liter und stellt den Titer auf die Lösung eines Spiegeleisens mit etwa 10 Proc. Mn ein, während man zur Analyse von Producten mit höherem Mangangehalt, z. B. Ferromangan, eine Titerflüssigkeit mit 12 g Permanganat im Liter, und zur Titerstellung ein Ferromangan mit etwa 70 Proc. Mn benutzt. Das Mangan wird in den zur Titerstellung dienenden Substanzen gewichtsanalytisch als Sulfür bestimmt und die Trennung von Kobalt und Nickel durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung in der Druckflasche bewirkt (vergl. auch S. 483).

Bestimmung des Mangans nach der Chloratmethode.

Die von der Commission (S. 472) als mit der Permanganatmethode gleichwerthig erklärte Chloratmethode, nach Hampe-Ukena, wurde im Princip von Beilstein und Jawein [1]) angegeben. Hampe [2]) hat dieselbe vervollkommnet. Sie beruht darauf, dass beim Kochen von Mangansalzen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat in concentrirter Lösung alles Mangan als Superoxyd abgeschieden wird, dass man letzteres auf überschüssige titrirte Eisenoxydullösung einwirken lässt und den Ueberschuss von Eisenoxydul mit Permanganat ermittelt.

Die Oxydation verläuft nach den Gleichungen:

$$KClO_3 + HNO_3 = HClO_3 + KNO_3$$
$$2\,HClO_3 + Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2\,ClO_2 + 2\,HNO_3.$$

Da der Niederschlag geringe Mengen von Eisen einschliesst, so ist er zur directen gewichtsanalytischen Bestimmung nicht geeignet, während diese Beimengungen ohne Einfluss auf die Titration sind.

Allgemeines über die Operationen. Die Eisenproben werden in Salpetersäure gelöst, von welcher ein grosser Ueberschuss angewendet werden muss, damit nach dem Auflösen und Erhitzen noch hinreichend Säure vorhanden ist, um auf das alsdann zuzusetzende Kaliumchlorat einzuwirken. Hampe benutzt Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und setzt das Kaliumchlorat nach und nach in kleinen Mengen zu. Bei dieser Säureconcentration finden auf Zusatz des Chlorats Verpuffungen statt, welche vermieden werden, wenn man nach Ukena Säure vom spec. Gewicht 1,2 anwendet. Man kann alsdann auch die ganze Menge von Chlorat auf einmal zugeben. Die Auflösung wird in einer Kochflasche von ca. 1/2 Liter Inhalt unter Erwärmen bewirkt

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1528 (1879); Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, 78 (1880). — [2]) Chem.-Ztg. 7, 73 (1883) u. 9, 1478 (1885).

und, nachdem dieselbe vollständig und die Flüssigkeit etwas abgekühlt ist, das Chlorat durch einen schwach conischen Trichter mit weiter Ausflussöffnung eingeschüttet. Man dampft nun die Lösung durch Kochen stark ein, bis alle Oxyde des Chlors verschwunden sind, wonach alles Mangan ausgeschieden ist. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, muss die Flüssigkeit, um filtrirbar zu sein, stark verdünnt werden. Würde bei dieser Operation der Niederschlag aufgerührt werden, so hätte dies nicht allein einen Zeitverlust zur Folge, da das Superoxyd, um ein klares Filtrat zu erhalten, nicht in Suspension auf das Filter gebracht werden darf, sondern es könnte sich bei längerem Verweilen des Superoxyds in der verdünnten Lösung, namentlich bei manganreichen Proben, auch etwas Uebermangansäure bilden. Man muss daher das zum Verdünnen dienende kalte Wasser vorsichtig an der Wand des Kolbens herabfliessen lassen. Danach giesst man sofort die klare Lösung auf ein Doppelfilter, ohne den Niederschlag aufzurühren, und bringt letzteren erst auf das Filter, wenn die Flüssigkeit vollständig durchgelaufen ist. Man wäscht Kolben und Niederschlag mit kaltem oder warmem Wasser aus und vermeidet auch hierbei, das feinpulverige Superoxyd aufzurühren; ein viermaliges Auswaschen genügt meist. Sicherer ist es, so lange zu waschen, bis das Filtrat durch Jodkaliumstärkelösung nicht mehr blau gefärbt wird. Theile des Niederschlages, welche durch Wasser nicht aus dem Kolben zu entfernen sind, lässt man in demselben.

Um sicher zu sein, dass alles Mangan gefällt wurde, kocht man etwa 10 ccm des Filtrats mit etwas Salpetersäure, fügt eine Messerspitze manganfreies (vergl. S. 360) Bleisuperoxyd hinzu, kocht wieder eine Minute lang und lässt absitzen. Eine ganz schwache Rosafärbung der Flüssigkeit ist in anbetracht der grossen Schärfe der Reaction ohne Bedeutung.

Besondere Behandlung der verschiedenen Eisensorten und Erze für die Manganbestimmung nach der Chloratmethode.

1. Stahl. Man bringt 5 g Stahl in den Kolben, siehe oben, und verwendet zur Lösung 70 ccm Salpetersäure (1,2), von welcher man in der Kälte zuerst 20, dann 10 ccm, und, wenn sich die Reaction gemässigt hat, den Rest zusetzt. Hat sich nach ca. fünf Minuten der Stahl so weit gelöst, dass nur mehr schleimige Massen sich zeigen, so bringt man den Inhalt des Kolbens über einer mässigen Flamme allmählich ins Sieden und unterhält dieses etwa eine Minute lang, bis die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist. Alsdann nimmt man den Kolben sofort vom Feuer, lässt einen Augenblick abkühlen und schüttet etwa 11 g Kaliumchlorat in der oben erwähnten Weise hinzu. Jetzt kocht man ungefähr 25 Minuten lang über mässiger Flamme, worauf die gelbgrün gefärbten Oxyde des Chlors voll-

ständig verschwunden sind. Das Mangansuperoxyd ist in der bis auf etwa 30 ccm eingekochten Flüssigkeit ausgeschieden und die Lösung erscheint klar.

Es ist absolut nothwendig, zum Kochen eine mässige Flamme anzuwenden. Ein rasches Einkochen bei zu starker Flamme bewirkt, dass der Niederschlag von Mangansuperoxyd schleimig und schwer löslich wird. Ist die Flüssigkeit aber einmal bis auf 40 ccm eingekocht, so kann das weitere Concentriren ohne Gefahr für die Beschaffenheit des Niederschlages geschehen.

Von Stahl mit einem Gehalt unter 0,2 Proc. Mangan wägt man 10 g ein und verwendet 130 ccm Salpetersäure. Das Lösen in der Kälte dauert alsdann circa 10 Minuten, das Lösen des schleimigen Rückstandes drei bis vier Minuten. Der Zusatz von Kaliumchlorat ist derselbe, und das Eindampfen über mässiger Flamme nimmt etwa eine Stunde in Anspruch.

2. Ferromangan. 0,3 g der Legirung werden mit 70 ccm Salpetersäure auf einmal übergossen und in gelinder Wärme gelöst, was etwa 10 Minuten in Anspruch nimmt. Die etwas abgekühlte Lösung wird mit ca. 11 g Kaliumchlorat versetzt und über einer mässigen Flamme so weit eingekocht, wie nur irgend möglich, weil sonst nicht alles Mangan ausfällt. Um ein ruhiges Kochen, ohne Stossen, zu ermöglichen, muss die Flamme vor Windzug geschützt werden.

3. Von Spiegeleisen werden 0,5 g, von Stahl und Thomaseisen 1 g in derselben Weise wie Ferromangan gelöst und ebenso oxydirt. Das Einkochen kann so weit wie möglich getrieben werden und dauert etwa 40 Minuten.

4. Von Giessereiroheisen und ähnlichen Materialien löst man 2 g in einem Becherglase von etwa 300 ccm Inhalt, in 50 ccm Salpetersäure, kocht bis auf ca. 25 ccm ein und verdünnt mit 100 ccm Wasser, ohne den Niederschlag aufzurühren, und filtrirt die klare Flüssigkeit sofort ab. Zuletzt bringt man den Niederschlag aufs Filter und wäscht Glas und Niederschlag mit nicht mehr Wasser aus, als eben nöthig ist. Nachdem man das Filtrat durch lebhaftes Kochen bis auf etwa 40 ccm concentrirt hat, oxydirt man mit 11 g Chlorat und verfährt im übrigen wie bei den anderen Proben.

5. Eisenerze. Die salzsaure, verdünnte Lösung von 5 g wird in einen Halbliterkolben filtrirt, der Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen (S. 478) und die erhaltene filtrirte Lösung zu der Hauptlösung gefügt. Darauf füllt man bis zur Marke und nimmt für Vorprobe und Hauptprobe je 100 ccm der Lösung, welche zur Trockne verdampft werden. Die salpetersaure Lösung des Rückstandes wird in den Fällungskolben gespült und zum Nachspülen Salpetersäure verwendet. Man kocht stark auf, oxydirt mit 11 g Chlorat und verfährt in bekannter Weise.

Erze mit hohem Mangangehalt und geringem Kieselsäuregehalt können direct (0,3 g) in Salpetersäure gelöst werden. Um aber die Bildung eines unlöslichen Rückstandes von Mangansuperoxyd zu verhindern, setzt man, nach Hampe, einige Krystalle Oxalsäure hinzu, deren Ueberschuss später durch das Kaliumchlorat zerstört wird. Die Weiterbehandlung ist dieselbe wie bei den früheren Beispielen.

Auflösung des Mangansuperoxyds und Titration. In den ausgewaschenen Fällungskolben (S. 480) lässt man aus der Bürette etwa 10 ccm der titrirten Eisenoxydul-Ammoniumsulfatlösung (siehe unten) laufen, um die an der Wandung anhaftenden Theilchen von Mangansuperoxyd, eventuell unter Erwärmen, zu lösen. Alsdann setzt man den Trichter mit dem Superoxydniederschlag auf den Kolben, stösst das Filter durch und spritzt den Niederschlag mit Wasser in den Kolben. Das am Papier haftende Superoxyd löst sich leicht beim Auftropfen von Eisenlösung, wonach das Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Man lässt nun so viel Ferroammoniumsulfat in den Kolben fliessen, bis der Niederschlag vollständig gelöst ist, liest das verbrauchte Volumen ab, fügt Schwefelsäure (1 : 3) zu der Lösung und titrirt das überschüssige Eisenoxydul mit Chamäleon zurück. Aus dem Mangantiter der Eisenlösung und dem Verhältniss derselben zur Chamäleonlösung berechnet sich der Mangangehalt der angewandten Probe.

Herstellung der Titerflüssigkeiten. Circa 14,3 g Ferroammoniumsulfat werden in Wasser gelöst, die Lösung mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und zum Liter verdünnt. Die Chamäleonlösung enthält 1,15 g Kaliumpermanganat im Liter.

Titerstellung der Eisenlösung. In Bezug auf die Titerstellung dieser Lösungen hat die Commission ähnliche Grundsätze aufgestellt, wie bei der Permanganatmethode. Hier wie dort werden gute Resultate nur erzielt, wenn die Titer der Flüssigkeiten genau so festgestellt werden, wie die Titrirung selber ausgeführt wird. Das heisst, wollte man den Gehalt der Chamäleonlösung in bekannter Weise mittelst Eisen oder Oxalsäure ermitteln, alsdann das Verhältniss der Eisenoxydullösung zur Permanganatlösung feststellen und nach dem Schema:

$$2\,FeSO_4 + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

das Mangansuperoxyd aus der verbrauchten Eisenlösung berechnen, so würde man zu wenig Mangan finden, was aller Wahrscheinlichkeit nach, in der von Finkener gefundenen Thatsache, dass Mangansuperoxyd gegen Eisenoxydul (und auch gegen Oxalsäure) zu wenig Sauerstoff abgiebt, begründet ist.

Die Titerstellung ist daher in folgender Weise vorzunehmen. 0,1 g chemisch reines Kaliumpermanganat wird in einem Fällungskolben mit 60 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) übergossen und die Lösung hierauf bei gelindem Erwärmen durch Zufügen einiger Krystalle von Oxalsäure entfärbt. Die farblose Lösung wird nunmehr zum

Sieden erhitzt, etwa 11 g Kaliumchlorat hinzugefügt und im übrigen genau wie bei der Manganbestimmung in den Eisenproben (S. 480 u. 481) verfahren.

Wären z. B. zum Lösen des aus 0,1 g reinem Permanganat erhaltenen Superoxyds (worin 0,0348 g Mn enthalten sind) n ccm Eisenlösung zugefügt und der Ueberschuss der letzteren mit m ccm einer der Eisenlösung gleichwerthigen Chamäleonlösung zurücktitrirt worden, so entspräche 1 ccm Eisenlösung $\frac{0,0348}{n - m}$ g Mn.

Anstatt das Mangansuperoxyd durch Eisenoxydulsalz zu lösen, benutzen Andere hierzu Oxalsäurelösung. Ledebur [1]) bringt das Filter sammt dem Niederschlage von Mangansuperoxyd in den Fällungskolben, löst in titrirter Oxalsäure und titrirt den Ueberschuss der Säure mit Chamäleon zurück. Verfährt man auf diese Weise, so ist zu beachten, dass Papier bei längerer Berührung entfärbend auf Kaliumpermanganat einwirkt. Man muss daher mit dem Zusetzen des letzteren aufhören, sobald die Flüssigkeit gleichförmig geröthet erscheint, und eine nach einiger Zeit eintretende Entfärbung nicht beachten. Hampe wendet richtiger ein Asbestfilter an.

Ukena zieht die von Hampe vorgeschlagene Eisenoxydul-Ammoniumsulfatlösung der Oxalsäure vor, weil das Superoxyd sich auf dem Filter schneller löst und bei hochprocentigem Ferromangan die Endreaction beim Zurücktitriren mit Chamäleon schärfer zu erkennen ist.

Ueber die Substanzen, deren Gegenwart von störendem Einfluss auf das Resultat ist oder nicht, macht Hampe folgende Angaben, deren Richtigkeit Ukena bestätigt:

1. Die Flüssigkeit darf nur Nitrate enthalten und muss sehr concentrirt sein.

2. Phosphorsäure ist ohne Einfluss auf die Resultate.

3. Schwefelsäure beeinträchtigt die Vollständigkeit der Manganfällung erst dann, wenn sie in erheblicher Menge vorhanden ist, sie kann in diesem Falle aber durch Zusatz von Baryumnitrat unschädlich gemacht werden.

4. Salzsäure darf nicht zugegen sein.

5. Die Gegenwart von Kupfer, Nickel und Zinn stört nicht.

6. Von Kobalt, Blei und Wismuth werden, wenn dieselben sich in grösserer Menge vorfinden, Antheile als Sesqui- und Superoxyde mit gefällt, wodurch die Richtigkeit des Resultates beeinträchtigt wird. In einem solchen Falle genügt es jedoch, den ausgewaschenen Superoxydniederschlag in einer Mischung von Salpetersäure und Oxalsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Die Methode eignet sich daher auch zur Bestimmung des Mangans in Kupfer, Nickel, Kobalt, sowie Zink- und Zinnlegirungen. Das Zinnoxyd braucht nicht ab-

---

[1]) Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 4. Aufl. (1895).

filtrirt zu werden. Bleibt, wie es bei manchen Nickelsorten der Fall ist, beim Lösen in Salpetersäure Kohlenstoff zurück, so filtrirt man denselben ab, dampft das Filtrat stark ein und fällt dann erst mit Kaliumchlorat.

Nach Ledebur ist die Chloratmethode weniger geeignet zur Analyse von siliciumreichen Eisensorten, weil das erforderliche Abfiltriren der Kieselsäure mit Zeitverlust verknüpft ist; nicht empfehlenswerth ist dasselbe für die Untersuchung graphithaltigen Eisens. Nach demselben Autor ist dagegen das Volhard-Wolff'sche Permanganatverfahren für alle Eisensorten ohne Ausnahme benutzbar.

Ausführung der Permanganatmethode nach v. Reis [1]).

Die S. 472 beschriebene Methode gestattet noch einige Vereinfachungen und wurde von dem genannten Autor, früherem Chefchemiker des Aachener Hüttenvereins Rothe Erde, im dortigen Laboratorium in folgender Abänderung angewandt, durch welche es möglich wird, hundert und mehr Manganbestimmungen, wie sie im Grossbetriebe täglich nothwendig sind, auszuführen. Die Vereinfachung bezweckt das zeitraubende Abfiltriren des Kohlenstoffs und die unangenehme Oxydation mittelst Kaliumchlorat zu umgehen, und besteht darin, das Eisen in Salpeterschwefelsäure zu lösen und die Oxydation des Kohlenstoffs mittelst Baryumsuperoxyd zu vervollständigen. Das Säuregemisch wird erhalten durch Vermischung von 275 Vol. Wasser mit 125 Vol. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und 100 Vol. conc. Schwefelsäure.

Zur schnellen Manganbestimmung in Roheisen, Spiegeleisen oder Ferromangan löst man in zwei Porcellanschalen je 1 g der Probe in 25 ccm des Säuregemisches, und kocht nach erfolgter Lösung in bedeckter Schale über freier Flamme ein, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach einigem Abkühlen spritzt man die Deckgläser ab, bringt das Gesammtvolumen der Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 ccm und erwärmt auf Zusatz von 10 ccm des Säuregemisches, bis die Salze gelöst sind. Der gesammte Inhalt der Schale wird in einen Erlenmeyer-Kolben von 1 Liter Inhalt gespült, mit ca. 3 g Baryumsuperoxyd (mit einem entsprechend grossen Löffel abzumessen) und 5 ccm concentrirter Salpetersäure versetzt und die Flüssigkeit bis zur Zerstörung des Ueberschusses an Superoxyd zwei bis drei Minuten lang im Sieden erhalten. Nach dem Verdünnen mit 300 bis 400 ccm Wasser von ca. 90° und Neutralisiren mit Zinkoxydmilch, von welcher ein zu grosser Ueberschuss zu vermeiden ist, ist die Probe zum Titriren fertig. Mit einiger Uebung gelingt es, ein bis zwei Doppelproben in 30 bis 35 Minuten auszuführen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 604, 672.

Braucht die Probe erst nach mehreren Stunden fertig gestellt zu werden, so löst man vom gewöhnlichen Roheisen 5 g in einem Halbliterkolben, von Spiegeleisen und Ferromangan 5 g in einem Literkolben, in 80 ccm des Säuregemisches, indem man die Reaction, besonders beim Lösen von Graueisen, wenn nöthig, durch Zusatz von Wasser mässigt. Die Lösungen werden entweder drei bis vier Stunden bei ca. 100° erhitzt, oder eine halbe Stunde lang in schwachem Kochen erhalten, danach abgekühlt und die Kolben bis zur Marke aufgefüllt. Vom gewöhnlichen Roheisen und vom Spiegeleisen werden je zwei Proben zu 100 ccm, vom Ferromangan nur 50 ccm in den Erlenmeyer-Kolben abgefüllt. Man versetzt mit 5 ccm Salpetersäure, 3 g Baryumsuperoxyd, bei Ferromangan ausserdem noch mit 50 ccm Wasser und verfährt, wie oben beschrieben wurde.

Kennt man den Mangangehalt des Roheisens annähernd, so füllt man nur eine Probe zur Weiterbehandlung ab oder löst einfacher 1 g in 25 ccm Säure, dampft zur Trockne, löst in 100 ccm Wasser und verfährt in der angegebenen Weise.

Von Flusseisen löst man 1 g mit 25 ccm Säuregemisch im Erlenmeyer-Kolben, und erhitzt, ohne einzudampfen, etwa 15 Minuten lang bei ca. 100°, verdünnt auf etwa 100 ccm u. s. w.

Titerflüssigkeiten. Von der zur Titrirung von Ferromangan und Spiegeleisen dienenden Chamäleonlösung entspricht 1 ccm 0,005 g Mangan, für gewöhnliches Roheisen und Flusseisen nur 0,001 g Mn. Ausserdem wird eine neutrale Lösung von Mangansulfat benutzt, welche zum Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Chamäleons dient. Von dieser Lösung entspricht 1 ccm genau 1 ccm der schwachen Chamäleonlösung.

Für die schwache Lösung werden 76,4 g, für die starke 382 g chemisch reines Kaliumpermanganat mit einigen Litern warmen Wassers gelöst und die Lösung, nach dem Abkühlen, in einer Korbflasche auf 40 Liter verdünnt. Zur Titerstellung verdampft man die Lösung von 0,5 g chemisch reinem Permanganat unter Zusatz von Salzsäure, nimmt mit 50 ccm Wasser auf und versetzt mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure. Man verdünnt mit siedendem Wasser auf 400 bis 500 ccm, fügt Zinkoxydmilch hinzu und lässt die Permanganatlösung zufliessen. Zur Titerstellung der schwachen Lösung verdünnt man die Lösung des Manganchlorürs auf 500 ccm, nimmt hiervon 100 ccm, versetzt mit 10 ccm Salpetersäure und verfährt wie vorhin.

Ist die Stärke der Chamäleonlösungen richtig, so müssen von beiden 34,8 ccm verbraucht werden. Ist dies nicht der Fall, so muss die nöthige Menge Permanganat oder Wasser zugefügt werden, bis die Titer stimmen.

Die zum Zurücktitriren benutzte Flüssigkeit wird durch Auflösen von 19,9 g krystallisirtem Mangansulfat in 5 Liter Wasser erhalten. Um dieselbe vor Algenbildung zu schützen, versetzt man sie mit 6 g Quecksilberchlorid.

Die Titration. Die Anwendung des Mangansulfats zum Zurücktitriren macht in den meisten Fällen das Titriren einer Vorprobe unnöthig, bedingt jedoch andererseits ein mehrmaliges Zusetzen der Chamäleonlösung. Da nun, wie früher erwähnt, die Genauigkeit der Resultate von der Art und Weise abhängt, wie die Titerflüssigkeit zugesetzt wird, so war es geboten, den Einfluss zu untersuchen, welchen der wiederholte Zusatz des Chamäleons auf das Resultat ausüben kann. Die Versuche haben ergeben, dass bei mehrmaligem Zusatz das Gesammtvolumen des verbrauchten Chamäleons geringer ist als bei einmaligem Zusatz, so dass man also bei der beschriebenen Arbeitsweise weniger Mangan finden würde als bei der normalen. Dieselben Versuche haben aber ferner gezeigt, dass man zum richtigen Resultat gelangt, wenn man bei mehr als zweimaligem Zusatz für jeden weiteren 0,1 ccm hinzurechnet. Wenn also beispielsweise der Anfangszusatz 8 ccm betrug, und man darauf noch viermal 1 ccm bis zum Auftreten der Endreaction (oder über diese hinaus) hat zufliessen lassen, so würde man als verbrauchtes Gesammtvolumen zu rechnen haben $8 + 4 + 2 . 0,1$ ccm. Sollten mehr als fünf Zusätze gemacht werden, was indess bei einiger Uebung nicht vorkommt, so empfiehlt es sich, die Probe zu verwerfen. Beim Zurücktitriren mit Mangansulfat, wobei in der Regel 0,5 bis 1 ccm verbraucht werden, vermindert man die Intensität der Röthung so weit, dass dieselbe 0,1 ccm Permanganatüberschuss entspricht.

Als günstigste Temperatur für die Titration wurde die von 80^0 ermittelt. Höhere Temperatur lässt das Resultat um eine Kleinigkeit zu niedrig ausfallen; niedrigere Temperatur hat zwar keine Abweichung zur Folge, aber der Niederschlag setzt sich dabei zu langsam ab. Die mit siedendem Wasser verdünnte Lösung hat nach dem Versetzen mit Zinkoxyd annähernd die gewünschte Temperatur.

Die benutzte Zinkoxydmilch wird durch Aufschlämmen von 1 Thl. Zinkoxyd in 5 Thln. Wasser erhalten, und im Verhältniss von 20 g Zinkoxyd auf 1 g gelöstes Eisen zugesetzt, wobei der Niederschlag sich schnell absetzt.

Zur Prüfung des Zinkoxydes auf seine Indifferenz gegen Permanganat übergiesst v. Reis 25 g des Präparates in einem Erlenmeyerkolben mit 300 bis 400 ccm heissem Wasser, fügt 10 ccm concentrirte Salpetersäure und 0,3 bis 0,4 ccm der schwachen Permanganatlösung unter Umschütteln hinzu, wobei eine bleibende Röthung eintreten muss. Die ganze Menge Zinkoxyd, von welcher eine Probe als gut befunden wurde, muss mit Wasser übergossen in verschlossenen Kolben aufbewahrt werden; in trockenem Zustande aufbewahrt, zieht dasselbe Kohlensäure und wahrscheinlich auch Ammoniak aus der Luft an, backt zusammen und lässt sich schlecht aufschlämmen. Vergleichende Versuche ergaben, dass mit solchem Zinkoxyd weniger Mangan gefunden wurde, als mit frisch ausgeglühtem; es wird wahrscheinlich ein Theil Mangan als Carbonat niedergeschlagen und entzieht sich so der Reaction.

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mangangehalte.

Dieselbe beruht auf der S. 359 beschriebenen Bildung von Uebermangansäure durch Behandeln von Manganlösungen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd und der Vergleichung des Farbentones mit dem einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalte. Wegen seiner schnellen Ausführbarkeit und der guten Resultate, welche das Verfahren bei Mangangehalten, die 1 Proc. nicht übersteigen, liefert, eignet sich dasselbe besonders zur Betriebscontrole von Bessemer-, Thomas- und Martinhütten, sowie zur Untersuchung von Tiegelstahl und Giessereiroheisen, dagegen nicht zur Bestimmung manganreicherer Sorten, wie Ferromangan, Spiegeleisen, Weissstahl.

Nach Ledebur[1]) verfährt man folgendermaassen. Man löst 0,2 g Eisen in einem geaichten 100 ccm-Kolben in 15 bis 20 ccm gewöhnlicher Salpetersäure in der Siedehitze auf, kocht bis zur Entfernung der rothen Dämpfe und verdünnt die abgekühlte Lösung bis zur Marke. 10 ccm der Lösung werden in einem Becherglase von etwa 50 ccm Inhalt auf Zusatz von ca. 2 ccm Salpetersäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt, nach Entfernung der Flamme mit einer kleinen Messerspitze Bleisuperoxyd versetzt und noch zwei Minuten lang gekocht. Nach erfolgter Oxydation muss noch ein Ueberschuss von Bleisuperoxyd vorhanden sein, jedoch kein allzu grosser, weil sonst leicht falsche Resultate erhalten werden. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, giesst man die rothe Lösung durch ein, in einem gewöhnlichen Trichter hergestelltes Filter von ausgeglühtem, vorher mit Chamäleonlösung und zuletzt mit Wasser gewaschenem, Asbest und wäscht das Bleisuperoxyd, ohne es aufzurühren, durch Decantation mit möglichst wenig Wasser so lange aus, bis das Filtrat farblos ist. Die filtrirten Flüssigkeiten, welche keine Spur Bleisuperoxyd in Suspension enthalten dürfen, sammelt man in einem mit Glasstöpsel versehenen graduirten Cylinder, wie er zur Eggertz'schen Kohlenstoffbestimmung (siehe weiter unten) benutzt wird.

Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von 0,072 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser, von welcher also 1 ccm 0,05 mg Mangan enthält. Die Lösung muss etwa alle drei Wochen frisch bereitet werden, da sie, auch im Dunkeln aufbewahrt, ihre Farbe allmählich ändert.

Von dieser Lösung bringt man mit einer Pipette 1 bis 4 ccm, je nach der Intensität der Farbe der zu bestimmenden Lösung, in einen zweiten Cylinder, welcher mit dem ersteren genau gleichen Durchmesser und gleiche Wandstärke hat, und verdünnt so lange mit Wasser, bis der Farbenton der gegen das Licht oder ein Blatt weisses Papier gehaltenen Lösungen übereinstimmt. Bei gleichen Farbentönen ist

[1]) Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 4. Aufl. (1895).

alsdann der Mangangehalt in 1 ccm beider Lösungen der gleiche, und der Procentgehalt an Mangan in der Eisenlösung berechnet sich in folgender Weise: gesetzt, man habe a ccm Normallösung genommen und dieselben auf b ccm verdünnt, so sind in diesen b ccm nach der obigen Voraussetzung 0,00005 a g Mn, also enthält 1 ccm beider Lösungen $\frac{0{,}00005\,a}{b}$ g Mn.

Bezeichnet c die Anzahl Cubikcentimeter der zu prüfenden Manganlösung, so enthalten diese somit $\frac{0{,}00005\,a\,c}{b}$ g Mn.

Nach der Einwage und Theilung ist die vorstehende Manganmenge der Gehalt in 0,02 g Eisenprobe. Der Procentgehalt x des Eisens ergiebt sich demnach aus der Proportion

$$0{,}02 : \frac{0{,}00005\,ac}{b} = 100 : x;\ \text{woraus}\ x = \frac{a\,c}{4\,b}\ \text{Proc. Mn.}$$

Man macht wenigstens vier solcher Vergleiche, wobei man immer dasselbe Asbestfilter anwendet, und nimmt das Mittel aus den Resultaten. Sollte das Resultat der ersten Probe erheblich niedriger ausfallen als das der folgenden, wie es vorkommt, wenn das Asbestfilter noch oxydirbare Körper enthält, so zieht man dasselbe nicht mit in Rechnung.

Kupfer, Antimon, Arsen (Zinn).

Die Bestimmung von Kupfer, Antimon und Arsen (Zinn) kann in ein und derselben Probe vorgenommen werden. Bei der Lösung des Eisens in Salzsäure gehen diese Metalle theils in Lösung, theils bleiben sie im Rückstande. Löst man dagegen das Eisen in verdünnter Schwefelsäure, so bleiben die genannten, sowie überhaupt sämmtliche Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (nebst Phosphor) im Rückstande[1]), wodurch eine sofortige Trennung von der grössten Menge des Eisens erreicht wird. Man übergiesst 10 oder mehr Gramm des Eisens in einem, unter Berücksichtigung des Aufschäumens, entsprechend grossen Becherglase mit 100 ccm Wasser und fügt 20 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu (bei mehr als 10 g Eisen sind die Mengen entsprechend zu vermehren). Nachdem das Eisen gelöst ist, wird erwärmt und bei Roheisen ausserdem 10 Minuten lang gekocht. Man filtrirt schnell ab, wäscht den Rückstand einige Male mit heissem Wasser aus und bringt ihn sammt Filter in das Glas zurück, wo er mit 20 g Wasser übergossen und, auf Zusatz von 3 bis 4 g Kaliumchlorat, mit 20 ccm concentrirter Salzsäure oxydirt wird. Nach dem Verjagen des Chlors verdünnt man mit 25 ccm Wasser, filtrirt und wäscht das Filter mit heisser verdünnter Salzsäure aus. Die Lösung

[1]) v. Reis, Stahl und Eisen 9, 721 (1889).

enthält immer noch etwas Eisenchlorid, durch dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff Schwefel abgeschieden würde. Um dieses zu vermeiden, reducirt man die Lösung nach dem Vorschlage von Reinhardt[1]) mit Natriumhypophosphit, einem Reductionsmittel, welches vor der schwefligen Säure und deren Salzen den Vorzug besitzt, Eisenchlorid selbst in concentrirter Lösung und bei starkem Säureüberschuss in der Wärme schnell zu reduciren und, im Ueberschuss zugesetzt, nicht zersetzend auf Schwefelwasserstoff einzuwirken[2]). Die Reduction muss in der Siedehitze bewirkt werden; man kann auch festes Hypophosphit benutzen, muss demselben aber etwas Zeit zum Einwirken lassen, da die Reduction nicht momentan erfolgt. Man fällt darauf mit Schwefelwasserstoff, trennt die Sulfide durch Schwefelnatrium und bestimmt das Kupfer entweder durch Glühen des Sulfids als Oxyd, oder besser auf elektrolytischem Wege.

Die durch Ansäuern der Schwefelnatriumlösung erhaltenen Sulfide von Arsen und Antimon werden am besten, nach der Lösung mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure, durch Abdestilliren des Arsens nach der Fischer'schen Methode, in ihrer Modification von Classen-Hufschmidt-Ludwig oder der von Piloty und Stock (S. 127) getrennt, wobei man das gesammte Arsen durch eine einzige Destillation erhält.

Handelt es sich nur um Bestimmung des Arsens, so kann man auch nach v. Reis, wie S. 135 angegeben, verfahren.

Ist Zinn zugegen, so lässt sich die Trennung von Antimon, Arsen und Zinn auch nach dem von Hampe (S. 176) angegebenen Verfahren bewerkstelligen. Zur Abscheidung des Kupfers kann man auch das Verfahren von Rothe benutzen (S. 495 u. 498).

Chrom und Vanadin.

Die Bestimmung von Chrom und die von Vanadin können zusammen besprochen werden, einmal, weil das Vanadin, wenn es, aus den Erzen stammend, im Eisen zugegen ist, immer in Gemeinschaft mit Chrom auftritt (vergl. S. 233), und ferner, weil seine Bestimmung mit der des Chroms sich vereinigen lässt. Das Chrom kommt in drei sehr verschiedenen Verhältnissen im Eisen vor. Es kann in den verschiedenen Eisensorten in sehr geringer Menge, aus den Erzen stammend, enthalten sein, es wird ferner dem Chromstahl in Mengen von $^3/_4$ bis 4 Proc. zugesetzt und macht in den zur Herstellung des letzteren dienenden, Ferrochrom oder Chromeisen und Chromeisenmangan genannten Legirungen 20 bis 75 Proc. aus. Von letzteren Legirungen

---

[1]) Stahl und Eisen 9, 404 (1889). — [2]) Das Salz $NaH_2PO_2 + H_2O$ muss wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt werden. Man löst 200 g des Salzes in 400 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und filtrirt nach einige Tage langem Stehen.

sind viele in Säuren kaum löslich und müssen, wie weiter unten beschrieben, aufgeschlossen werden. Zur Trennung des Chroms von Eisen in den in Säuren löslichen Eisensorten verfährt man nach Reinhardt[1]) in der Weise, dass man die Eisenlösung mittelst Natriumhypophosphit in Chlorürlösung verwandelt und diese mit Zinkoxyd neutralisirt, wodurch nur das Chromoxyd gefällt wird.

Man löst von Graueisen und Stahl 10 g in der Form von Bohrspähnen, von Thomas-, Puddel-, Spiegeleisen und Ferromangan dieselbe Menge in Pulverform, in 100 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,19), zuletzt unter Erhitzen. Nach einigem Abkühlen oxydirt man mit wenigen Gramm Kaliumchlorat und verdampft die Lösung bis auf etwa 50 ccm. Die verdünnte Lösung filtrirt man in einen $^3/_4$-Liter-Erlenmeyer-Kolben, bringt den Rückstand vollständig aufs Filter und wäscht ihn einige Male mit verdünnter Salzsäure und heissem Wasser aus. Da derselbe noch Chrom enthalten kann, wird er getrocknet und zur weiteren Behandlung aufbewahrt.

Das zum Sieden erhitzte Filtrat wird nach und nach mit Natriumhypophosphitlösung (s. S. 489), im Ganzen mit 10 bis 20 ccm, versetzt und erhitzt, bis die Lösung farblos oder, bei grösserem Chromgehalt, rein grün geworden ist. Alsdann trägt man in die heisse Lösung, unter Umschwenken, Zinkoxydmilch (vergl. S. 486) ein, bis letztere im Ueberschuss vorhanden ist, erhitzt noch einige Zeit unter Umschwenken, lässt abkühlen und filtrirt schnell ab. Den mit heissem Wasser einige Male ausgewaschenen Niederschlag löst man auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure, sammelt das Filtrat in einem Halbliter-Erlenmeyer-Kolben und wiederholt die Reduction mit einigen Cubikcentimetern Natriumhypophosphit, sowie die Fällung mit Zinkoxyd.

Nachdem man den Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen hat, löst man ihn in verdünnter Salzsäure und fällt das Chromhydroxyd in der Wärme mit Ammoniak aus. Um dasselbe von noch beigemengtem Zink zu befreien (welches bei der nächsten Operation den Platintiegel angreifen könnte), wird nach dem Auflösen in Salzsäure die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Man wäscht nun den Niederschlag mit heissem Wasser vollkommen aus und glüht ihn zusammen mit dem oben bei Seite gelegten chromhaltigen Rückstand im Platintiegel.

Zur Aufschliessung des gesammten Chroms mengt man den Glührückstand im Tiegel mit 8 g eines Gemisches von 4 g abgeknistertem Chlornatrium, 1 g entwässertem Natriumcarbonat und 1 g Kaliumchlorat, erhitzt zuerst gelinde, zuletzt bis zum Schmelzen und so lange, bis die Masse ruhig fliesst. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser aufgelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Alkohol versetzt, um Manganat und Permanganat zu reduciren, und das ausgefällte Mangansuperoxyd abfiltrirt.

---

[1]) Stahl und Eisen 9, 404 (1889).

Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat kocht man, behufs Reduction des Chromats zu Chromoxydsalz, mit schwefliger Säure oder Natriumhydrosulfit, verdampft die Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne und fällt die von der Kieselsäure abfiltrirte salzsaure Lösung des Rückstandes, am besten in einer Platinschale, heiss mit Ammoniak in geringem Ueberschuss. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit farblos erscheint, und verwandelt das mit heissem Wasser ausgewaschene Chromhydroxyd durch Glühen in Oxyd, welches gewogen wird. Geringe Mengen von Chrom werden besser maassanalytisch bestimmt, s. weiter unten.

Anstatt die Trennung des Chromoxyds von Eisenchlorür durch Zinkoxyd zu bewirken, benutzt Galbraith[1]) zu demselben Zwecke Baryumcarbonat. Die Ueberführung des Eisens in Chlorür wird durch Auflösen des Metalls bei Luftabschluss bewirkt. Man löst 5 bis 10 g Roheisen oder Stahl in dem (Fig. 33) S. 449 beschriebenen Apparate in so viel verdünnter Salzsäure, dass auf jedes Gramm Eisen 5 ccm Säure (spec. Gewicht 1,12) und 10 ccm Wasser kommen, kocht, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, und lässt dann aus dem vorgelegten Kolben oder Becherglase die doppelte Menge Wasser zufliessen. Nach dem Erkalten fügt man, ohne zu filtriren, Baryumcarbonat in kleinen Mengen hinzu, bis ein ganz geringer Ueberschuss davon zu erkennen ist. Man füllt den Kolben bis zum Halse mit luftfreiem, destillirtem Wasser, verkorkt luftdicht und lässt das Ganze unter häufigem Umrühren mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen. Man filtrirt die Eisenchlorürlösung rasch ab und wäscht den aus Baryumcarbonat, Chromhydroxyd und den in Salzsäure unlöslichen, häufig chromhaltigen Bestandtheilen des Eisens bestehenden Niederschlag rasch mit kaltem Wasser aus. Ist derselbe graphithaltig (z. B. beim grauen Roheisen), so entfernt man den Graphit durch Glühen.

Die fernere Behandlung des Rückstandes richtet sich nun danach, ob man nur das Chrom oder auch Vanadin bestimmen will.

Im ersteren Falle mischt man den Rückstand mit der vierfachen Menge Natriumkaliumcarbonat und der sechsfachen Menge Magnesia und führt durch zweistündiges Glühen über einem starken Brenner das Chrom in Chromat über. Die zusammengesinterte Masse wird mit heissem Wasser übergossen und mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure gekocht, so lange, bis nur Kieselsäure zurückbleibt. Nach dem Erkalten fügt man eine gemessene Menge einer angesäuerten Eisenvitriollösung, welche auf Kaliumpermanganatlösung gestellt ist, hinzu, wodurch die Chromsäure zu Oxyd reducirt und eine äquivalente Menge Eisenoxydul zu Oxyd oxydirt wird, und titrirt den Ueberschuss des zugesetzten Eisenoxyduls mit der Permanganatlösung zurück. War bei grösserem Chromgehalt die Lösung

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 226, 399 (1877).

nach dem Zusatz des Eisenoxydulsalzes von Chromoxyd grün gefärbt, so muss stark verdünnt werden, um die Endreaction des Permanganats erkennen zu können.

Das Verhältniss der Eisenoxydullösung zum Permanganat stellt man am besten in der Weise fest, dass man ein, dem angewandten gleiches Volumen Eisenlösung auf das Volumen, welches die Lösung vor dem Zusatz des Permanganats einnahm, verdünnt und mit letzterem titrirt. Der Unterschied zwischen den beiden verbrauchten Volumen Permanganat entspricht der Menge Eisenoxydul, welche durch die Chromsäure oxydirt worden war. Aus dem Eisentiter der Permanganatlösung berechnet man die Chromsäure nach dem Schema:

$$6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3.$$

Handelt es sich um die Bestimmung des Vanadins neben Chrom, so schmilzt man, nach Ledebur, den oben nach dem Wegglühen des Graphits bleibenden Rückstand mit einem Gemisch von 10 Thln. Natriumkaliumcarbonat und 1 Thl. Salpeter, wodurch das Chrom in Chromat, das Vanadin in Vanadat und das Eisen in Oxyd übergeführt werden. Durch Behandeln der Schmelze mit Wasser gehen die beiden ersteren in Lösung; die filtrirte Lösung enthält ausserdem Kieselsäure, welche in gewohnter Weise durch Abdampfen mit Salzsäure unlöslich gemacht wird. Während des Abdampfens setzt man Alkohol zur Lösung, um die Chromsäure zu Oxyd zu reduciren, und fällt letzteres, nach dem Abscheiden der Kieselsäure durch Ammoniak aus (s. oben). Das Vanadin befindet sich im ammoniakalischen Filtrate und lässt sich als Sulfid abscheiden. Man versetzt die Lösung mit einigen Cubikcentimetern gelblichem Schwefelammonium, wobei sie sich roth färbt, und dann vorsichtig mit Essigsäure, bis sie neutral oder eben schwach sauer ist. Nach 24 stündigem Absetzen im verkorkten Kolben filtrirt man das braune Vanadiumsulfid ab, wäscht es mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und führt es durch Glühen bei Luftzutritt im Platintiegel in Vanadinpentoxyd über. Eine maassanalytische Bestimmung des Vanadins im Chromstahl siehe unter Chrom.

Der vorhin erhaltene Niederschlag von Chromhydroxyd enthält in der Regel Phosphorsäure. Nachdem man ihn mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und sammt dem Filter geglüht hat, erhitzt man den Niederschlag mit Alkalicarbonat und Magnesia, wie S. 491 angegeben, und bestimmt das Chrom durch Titration.

Andere Analysen des Chromstahls siehe S. 494 und bei Chrom.

Die von Säuren wenig angreifbaren Eisenchromlegirungen können durch oxydirendes Schmelzen aufgeschlossen werden. Da das schwere Pulver beim Schmelzen auf den Boden des Tiegels sinkt und nicht genügend mit dem oxydirenden Schmelzmittel in Berührung kommt, so benutzt man regelmässig Mischungen, welche nur zusammensintern. Hierzu eignet sich das oben erwähnte Gemenge von Alkali-

carbonat und Magnesia. Man erhitzt 0,2 g des möglichst fein gepulverten Chromeisens mit 1,25 g Kaliumnatriumcarbonat und 2 g Magnesia und verfährt, wie S. 491 beschrieben.

Spüller, Kalman und Brenner[1]) schliessen Ferrochrom durch Schmelzen mit einem Gemische von Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd auf. Die Mischung hat den Vorzug vor dem reinen Superoxyd, dass sie ebenso vollständig, aber weniger heftig einwirkt als dieses. Das fein gepulverte Material wird zunächst durch ein Leinwandsäckchen gebeutelt und dann in einer Achatschale noch weiter fein zerrieben. 0,35 g des Pulvers werden in einer halbkugelförmigen Silberschale mit 2 g möglichst trockenem, gepulvertem Aetznatron mittelst eines Silberspatels innig gemischt und hierauf mit 4 g Natriumsuperoxyd überschichtet. Man erhitzt, bis die Masse anfängt zu schmelzen, und zieht dann, um die Reaction zu mässigen, die Flamme fort. Während nun die Mischung infolge der Reactionswärme ganz ins Schmelzen geräth, rührt man mit dem Spatel das Natriumsuperoxyd möglichst durch die ganze Masse. Verfährt man in der angegebenen Weise, so ist die Reaction weniger heftig, als wenn man von vornherein das Material mit einem Gemisch der beiden Oxyde schmelzt. Darauf erhitzt man wieder 10 Minuten lang, trägt unter Umrühren 5 g Superoxyd ein und verstärkt die Hitze, bis die Schmelze dünnflüssig wird. Nach etwa 30 Minuten werden wieder 5 g Superoxyd zugesetzt und die Oxydation ist, falls das Material sehr fein gepulvert war, nach weiterem, 20 Minuten langem Erhitzen vollständig. Es werden alsdann noch 5 g Superoxyd eingerührt und das Erhitzen unterbrochen. Letzterer Zusatz hat den Zweck, den nachfolgenden Lösungsprocess zu beschleunigen, wie weiter unten gezeigt wird. Das Auflösen wird ferner erleichtert, wenn man die erstarrende Schmelze mit dem Spatel auf der Wand der Schale möglichst ausbreitet.

Die Umstände, unter welchen die nun folgende Operation des Auslaugens vollzogen wird, sind für die Schnelligkeit des ganzen Verfahrens von Wichtigkeit. Es wurde nämlich gefunden, dass das Auflösen erheblich schneller vor sich geht, wenn die Schmelze noch unzersetztes Superoxyd enthält, da dieses bei seiner Zersetzung durch das Wasser die Masse auflockert. Zum Auslaugen dient eine geräumige halbkugelförmige Porcellanschale, welche bis zu einer, der Grösse der Silberschale entsprechenden Höhe mit kaltem Wasser angefüllt ist, in welchem man die Silberschale von aussen abkühlt. Darauf lässt man durch Neigen der Schale vorsichtig etwas Wasser zu dem Inhalte der Silberschale fliessen und bedeckt dieselbe mit einem Uhrglase, um bei der heftigen Einwirkung Verluste zu vermeiden. Nach und nach giebt man mehr Wasser hinzu und erreicht auf diese Weise die vollständige Lösung in einigen Minuten. Ist die Lösung nach dem Absetzen des braunen Nieder-

[1]) Chem.-Ztg. **17**, 880, 1207, 1360, 1412 (1893); **21**, 3 (1897).

schlages nicht rein gelb, sondern grün oder roth gefärbt von Manganat oder Permanganat, so reducirt man diese Verbindungen durch Eintragen von etwas Natriumsuperoxyd. Nach Entfernung der Silberschale leitet man in die heisse Lösung eine halbe Stunde lang einen starken Strom von Kohlensäure, und bringt das Ganze nach dem Abkühlen in einem geaichten Kolben auf ein Liter, filtrirt 250 ccm ab, verdünnt, säuert mit Schwefelsäure an, versetzt mit Eisenoxydulsulfat und titrirt dessen Ueberschuss mit Chamäleon, wie S. 491 schon beschrieben und weiter unten beim Chrom ausgeführt wird. Sollte die Lösung nach dem Eintragen von Natriumsuperoxyd dennoch grünlich gefärbt bleiben, so setzt man einige Cubikcentimeter einer starken Permanganatlösung hinzu, reducirt alsdann mit Natriumsuperoxyd, leitet Kohlensäure ein u. s. w.

Die genannten Autoren wenden dasselbe Verfahren zur Analyse von Chromstahl an. Was die zur Lösung anzuwendende Säure betrifft, so wurde gefunden, dass die am rationellsten erscheinende Anwendung von verdünnter Schwefelsäure sich bei wolframhaltigen Stahlsorten nicht empfiehlt, weil die Metallspähne von der abgeschiedenen Wolframsäure umhüllt und so der energischen Einwirkung der Säure entzogen werden, wodurch die Operation sehr in die Länge gezogen wird. Es ist daher zweckmässiger, stets in Salzsäure zu lösen, was allerdings eine nachträgliche Umwandlung der Chloride in Sulfate nöthig macht.

Man löst 2 g Chromstahl in einer Porcellanschale in 20 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf, und verdampft auf Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure (gleiche Volumen Säure und Wasser), bis zum Abrauchen des Ueberschusses. Den Rückstand mischt man in der Silberschale mit 2 g Aetznatron und überschichtet die Mischung mit 5 g Natriumsuperoxyd, wie vorhin angegeben. Es muss nun zuerst schwach erhitzt werden, bis die — übrigens ruhig verlaufende — Umsetzung der Sulfate erfolgt und die Masse theilweise zusammengebacken ist. Die Schmelzoperation wird in derselben Weise geleitet, wie beim Ferrochrom, ebenso die Auslaugung; jedoch füllt man hier zu 500 ccm auf und verwendet für die Titrirung 250 ccm der Lösung, entsprechend 1 g Stahl.

Bei Chromstahl mit geringem Chromgehalt benutzen die genannten Chemiker die Zulkowski'sche Methode, welche auf der directen Titrirung des durch Chromsäure aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumthiosulfat beruht. Man versetzt 250 ccm des Filtrates (= 1 g Stahl) in einem hohen und engen Becherglase mit 10 ccm einer 10 proc. Jodkaliumlösung und säuert, bei bedeckt gehaltenem Glase, mit Salzsäure (spec. Gewicht 1,12) an. Andererseits misst man von einer Kaliumdichromatlösung, welche 0,9833 g Salz im Liter enthält, 20 ccm (= 0,007 g Chrom) ab, verdünnt dieselben auf 250 ccm, versetzt mit 10 ccm der Jodkaliumlösung, säuert an und lässt beide Lösungen 15 Minuten lang im Dunkeln stehen. Hierauf titrirt man beide Lösun-

gen, nach Zusatz von Stärkelösung, mit einer Natriumthiosulfatlösung, die 4,96 g krystallisirtes Salz im Liter enthält. Verbraucht man von letzterer beim Dichromat *a* ccm, beim Stahl *b* ccm, so enthält der Stahl $0,7\frac{b}{a}$ Proc. Chrom.

Das beschriebene Verfahren eignet sich, wie für den gewöhnlichen Chromstahl und den Chromwolframstahl, auch für die Chrombestimmung im Chromnickelstahl. (Andere Analysen des Ferrochroms siehe unter Chrom.)

Trennung des Eisens durch Extraction mit Aether
nach Rothe.

Das Verfahren von Rothe[1]) dient zur Trennung des Eisens von Kupfer, Mangan, Aluminium, Nickel, Kobalt, Chrom, Titan und Vanadin, und gründet sich auf die leichte Löslichkeit des Eisenchlorids, bei Gegenwart von Salzsäure, in Aether, sowie auf die Unlöslichkeit der Chloride der erwähnten Metalle unter diesen Umständen. Diese Methode bietet daher den grossen Vortheil, aus einer Lösung die ganze Menge des Eisens, welche auf andere Weise nur durch Verarbeitung von grossen Mengen von Niederschlägen und Flüssigkeiten zu entfernen ist, auf eine bequeme Weise aus der Analyse zu eliminiren. Die Ausführung der Methode besteht im Allgemeinen darin, dass man die mit Salzsäure versetzte Lösung der Chloride mit Aether in einem Scheidetrichter schüttelt, den Apparat der Ruhe überlässt und alsdann die schwerere salzsaure Lösung der fremden Chloride von der überstehenden ätherischen Eisenchloridlösung mittelst eines Glashahnes trennt.

Vorbereitung der Lösung. Da eine der wesentlichsten Bedingungen für die gute Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten in der vollständigen Abwesenheit suspendirter Stoffe, wie Kieselsäure, Kohle etc., besteht, so müssen diese vorher abgeschieden werden.

Zur Analyse von Eisen oder Stahl löst man unter Erwärmen 5 g Substanz in einer Platinschale in 40 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,124 bei 19°), verdampft zur Trockne, erhitzt im Luftbade auf 120°, übergiesst den Rückstand mit 20 ccm Salzsäure, erhitzt zum Sieden und filtrirt die Kieselsäure nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser ab. Dieselbe wird mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und, wenn sie rein weiss ist, gewogen; sollte aber ein Aufschliessen der unreinen Kieselsäure und ein nochmaliges Abscheiden derselben nothwendig sein, so darf die hierbei erhaltene salzsaure Lösung der Verunreinigungen nicht mit der Hauptlösung vereinigt werden, weil die Alkalichloride bei der Aetherbehandlung ausfallen würden[2]).

---

[1]) Mittheilungen aus den Königl. technischen Versuchsanstalten 10, 132 (1892); Stahl und Eisen 12, 1052 (1892); 13, 333 (1893). — [2]) Dasselbe Verfahren wurde von Hanriot (Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 7, 161 (1892) angegeben.

Kommt es auf Bestimmung des Siliciums nicht an, so kann man bei graphitfreien Proben die Kieselsäure einfach beim Eindampfen der salzsauren Lösung durch Zusatz einiger Tropfen Fluorwasserstoffsäure verjagen.

Die klare, salzsaure Lösung wird in einer Porcellanschale bis zum Entweichen von Salzsäuredämpfen concentrirt, darauf mit 10 ccm Salzsäure versetzt und bei bedeckter Schale in der Siedehitze mit 2 bis 2,5 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4), die man tropfenweise und gegen das Ende der Operation, wegen des starken Aufschäumens, mit Vorsicht zusetzt, oxydirt. Darauf dampft man die Lösung bis zur Syrupconsistenz oder bis zur Abscheidung des Eisenchlorids ein, um freies Chlor und Salpetersäure, welche zersetzend auf den Aether einwirken würden, zu entfernen. Die Lösung, deren Volumen circa 10 ccm beträgt, ist nunmehr zur Scheidung vorbereitet.

Fig. 37.

Die **Aetherbehandlung** kann in einem gewöhnlichen Scheidetrichter, oder bequemer, in dem Fig. 37 abgebildeten Rothe'schen Apparate vorgenommen werden. Derselbe besteht aus zwei pipettenförmigen, unten durch ein 2 bis 3 mm weites Rohr communicirenden Gefässen I, II, von je 200 ccm Inhalt, welche mit dem Dreiwegehahn *C* und den einfachen Hähnen *A* und *B* versehen sind. Die Entleerung geschieht durch den mit Hahn *C* in Verbindung stehenden Rohransatz *E*; zwischen beiden Gefässen ist ein Holzstiel, als Handhabe beim Schütteln, festgekittet.

Man giebt dem Hahn *C* die Stellung 1 (Fig. 38), öffnet die oberen Hähne und füllt vermittelst eines Trichters mit langem Rohr die Lösung

in das Gefäss II, und spült mit so viel Salzsäure (spec. Gewicht 1,124) nach, dass das Gesammtvolumen 55 bis 60 ccm beträgt. Darauf giebt man in das andere Gefäss 100 ccm Aether und erzeugt in demselben, mit Hülfe der Gummiballvorrichtung *D*, einen kleinen Ueberdruck, durch

Fig. 38.

1 2 3 4 5

welchen der Aether, nach Umdrehen des Dreiwegehahnes in die Stellung 2, mit mässiger Geschwindigkeit durch die Eisenlösung gedrückt wird. Die hierbei eintretende lebhafte Erwärmung muss durch Abkühlung unter einem Wasserstrahl gemässigt werden. Sobald neun Zehntel der Aethermenge in die Eisenchloridlösung übergetreten sind, hebt man die Verbindung mittelst der Stellung 1 des Hahnes wieder auf und schliesst auch die oberen Hähne. Nun schüttelt man unter einem Wasserstrahl kurze Zeit durch, öffnet den Hahn *B* und drückt den Rest des Aethers (Hahnstellung 2) ebenfalls in das Gefäss II, wodurch die eisenreichere Lösung, welche sich im capillaren Rohre von II angesammelt hat, aus diesem ausgetrieben wird. Nachdem man das Gefäss II oben und unten abgesperrt hat, wird wieder geschüttelt und der Apparat alsdann zwei bis drei Minuten der Ruhe überlassen, wobei sich zwei Schichten bilden, eine untere, aus der salzsauren Lösung der Fremdmetalle bestehend, die aber meist noch von Eisen deutlich gefärbt erscheint, und eine obere, stark eisenhaltige ätherische Lösung.

Zur Scheidung der beiden Flüssigkeiten öffnet man die oberen Hähne, stellt den Hahn *C* auf 2 und lässt die schwere Lösung in das Gefäss I übertreten, aber nur so weit, dass das capillare Rohr von II noch gefüllt bleibt. Darauf wird nach Schliessung sämmtlicher Hähne nochmals kräftig durchgeschüttelt, damit die letzten Antheile der an den Wandungen haftenden salzsauren Lösung in das capillare Rohr von II sinken können. Hat die Flüssigkeit nach Verlauf von fünf bis zehn Minuten sich völlig geklärt, so lässt man den Rest der schweren Lösung nach I übertreten, giebt dem Hahn *E* aber die Stellung 1 nicht eher, als bis eine geringe Menge der Aetherlösung mit in die capillare Röhre von I gelangt ist, wonach man die Eisenlösung aus II durch die Hahnstellung 3 in ein Becherglas fliessen lässt. Man bringt den Hahn *E* wieder in die Stellung 1 und lässt durch den oberen Hahn von II etwas Aether an den Wandungen des Gefässes herablaufen. Wenn dieser sich im Capillarrohr gesammelt hat, erkennt man, ob noch ein Theil der salzsauren Lösung der Fremdmetalle vorhanden ist, die man alsdann nach I hinüberdrücken würde. Schliesslich spült man II mit etwas Aether aus und lässt diesen zu der Eisenlösung im Becherglase abfliessen.

Eine einzige Ausschüttelung genügt niemals, um das Eisen gänzlich aus der Lösung zu entfernen. Man bringt deshalb Aether in das Gefäss II und wiederholt die ganze Operation, unter Benutzung der Hahnstellungen 2 und 4 und des Gefässes I als Schüttelgefäss. Das Ablassen der ätherischen Eisenlösung erfolgt hiernach durch die Hahnstellung 5. Zwei- bis dreimaliges Ausschütteln mit 50 ccm Aether genügt in der Regel.

Die eisenfreie, etwas Aether enthaltende Lösung der fremden Metalle wird unter Hinzufügen der Salzsäure, mit welcher man inzwischen das Schüttelgefäss ausgespült hat, in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Aethers erhitzt, schliesslich fast zur Trockne gebracht, worauf die Bestimmung bezw. Trennung der Metalle erfolgt.

Da Kupfer- und Kobaltchlorid in geringer Menge in Aether löslich sind, so empfiehlt es sich, bei grösseren Mengen derselben (die aber in Eisen und Stahl, abgesehen vom Kupferstahl von Creuzot, nicht vorkommen), die erste und zweite ätherische Eisenlösung, nachdem man sie in eines der Schüttelgefässe gebracht hat, mit 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,104) nachzuschütteln, und die unter der ätherischen Lösung sich ansammelnde Säure, welche Kupfer und Kobalt aufgenommen hat, in das andere Gefäss überzuführen.

Nickel und Kobalt.

Nickel (und Kobalt) kommen in den verschiedenen Eisensorten in geringer Menge als zufällige Bestandtheile vor, das erstere Metall bildet dagegen einen (in seiner Menge sehr variirenden) Hauptbestandtheil des Nickelstahls, dessen Analyse bei Nickel S. 421 beschrieben wurde.

Zur Bestimmung geringer Mengen von Nickel (Kobalt) löst man 10 bis 30 g Eisen in Salzsäure und verfährt dabei, wie S. 495 beschrieben wurde. Betrug die Einwage mehr als 5 g, so theilt man den nach S. 496 auf ein möglichst geringes Volumen verdampften Rückstand in mehrere Theile, von denen jeder ungefähr 5 g Eisen enthält, schüttelt jeden Theil gesondert mit Aether aus, und vereinigt schliesslich die von Eisen befreiten Lösungen. Nach dem Verjagen des Aethers löst man in Wasser und Salzsäure und fällt mit Schwefelwasserstoff in der Wärme. Den Niederschlag kann man zur Bestimmung des Kupfers verwenden.

Das Filtrat wird vom Schwefelwasserstoff befreit, das Eisen mit Salpetersäure oxydirt und die noch vorhandene geringe Menge Eisen durch zweimalige Fällung als basisches Acetat abgeschieden. Die Lösung verwandelt man in eine essigsaure und trennt Nickel von Mangan durch Schwefelwasserstoff (S. 415). Das Schwefelnickel kann, wenn seine Menge sehr gering ist, längere Zeit an der Luft geglüht,

gewogen und als Nickeloxydul berechnet werden; grössere Mengen löst man und bestimmt das Nickel elektrolytisch. Eine Trennung des mitgewogenen Kobalts wird, wenn erforderlich, nach einer der bei Kobalt angegebenen Methoden ausgeführt. (Bezüglich der Bestimmung des Kupfers und des Kobalts vergl. den Schluss des vorhergehenden Artikels, S. 498.)

Bestimmung des Aluminiums.

Aluminium kommt im Eisen und Stahl nur nach absichtlichem Zusatz und in der Regel in äusserst geringer Menge vor, da der Zusatz nur den Zweck hat, die die Güte des Stahls beeinträchtigenden Oxyde zu desoxydiren, und somit ein Ueberschuss des verhältnissmässig theuren Metalls vermieden wird. Dagegen enthält das als Raffinirungsmittel benutzte Ferroaluminium bis zu 15 Proc. Aluminium.

Zur Bestimmung von geringen Mengen von Aluminium neben grossen Mengen Eisen dienen zwei Verfahren, erstens das S. 495 beschriebene Aethertrennungsverfahren, mittelst dessen die grösste Menge des Eisens entfernt wird, und zweitens die Abscheidung des Aluminiums als Phosphat in essigsaurer Lösung, welche das Eisen als Oxydul enthalten muss [1]). Da durch keine der beiden Methoden sofort eine absolute Trennung erzielt wird, so benutzt man zweckmässig beide und verfährt folgendermaassen.

Man löst 5 bis 10 g Eisen in Salzsäure, macht die Kieselsäure durch Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes unlöslich, löst letzteren in Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und behandelt das Filtrat, wie S. 496 angegeben. Nachdem man durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether die Hauptmenge des Eisens entfernt hat, verdampft man die salzsaure Lösung, welche das Aluminium (und die übrigen Metalle) enthält, zur Trockne.

Der Rückstand wird nach dem Befeuchten mit einigen Tropfen Salzsäure in Wasser gelöst und die Lösung durch Versetzen mit 5 bis 6 g Natriumacetat in eine essigsaure verwandelt. Man fügt zu der siedenden Lösung 2 ccm einer gesättigten Natriumphosphatlösung, wodurch das Aluminium als Phosphat gefällt wird. Da nur geringe Mengen von Eisen zugegen sind, so kann die nach der Carnot-Stead-schen Methode erforderliche Reduction mittelst Natriumthiosulfat unterbleiben, um so mehr, als auch bei Anwendung dieses Reductionsmittels die nachstehend beschriebene Reinigung des Aluminiumphosphats von Spuren von Eisen, Mangan und Kupfer erforderlich ist. Man löst daher den abfiltrirten und mit heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlag in wenig Salzsäure, verdampft die Lösung in einer Platinschale zur Trockne, fügt etwa 3 ccm Wasser und 2 bis 3 g aluminiumfreies Aetz-

[1]) Carnot, Compt. rend. 111, 914 (1890); Stead, Journ. of the Soc. of Chem. Industry 8, 966 (1889); Stahl und Eisen 10, 627 (1890).

natron hinzu, kocht einige Zeit, bringt das Ganze in einen 300 ccm-Kolben und füllt bis zur Marke auf. Von der gut gemischten Lösung filtrirt man 250 ccm durch ein trockenes Filter ab, säuert mit Essigsäure an und fällt das Aluminium abermals mit Natriumphosphat in der Siedehitze. Das Aluminiumphosphat wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es enthält 22,18 Proc. Aluminium.

Bei nur geringem Mangangehalte des Eisens kann man die aus dem Schüttelapparate erhaltene Lösung direct in einer Platinschale zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit Wasser und Aetznatron behandeln und im übrigen, wie angegeben, verfahren (siehe auch bei Aluminium).

Bestimmung des Wolframs.

Aus den Erzen stammendes Wolfram findet sich nur spurenweise im Eisen. Wolframstahl enthält davon bis zu 9 Proc. In den zur Herstellung des Wolframstahles dienenden Eisenwolframlegirungen schwankt der Wolframgehalt in weiten Grenzen, bis zu 80 und 90 Proc. Wenn in letzteren das Verhältniss des Wolframs zum Eisen eine gewisse Grenze überschreitet, so befindet sich ein Theil des Wolframs in nicht legirtem Zustande und bleibt beim Auflösen der Legirung in Königswasser zurück. So fand Wahl[1]) bei der Analyse eines Ferrowolframs 22,5 Proc. Wolfram, welches dem Lösen in Königswasser und dem Schmelzen mit Soda und Salpeter widerstand, während die Lösung auf 42,3 Proc. Eisen 34,3 Proc. Wolfram enthielt. Aus letzterem Verhältniss würde sich die Formel einer Eisenwolframverbindung zu Fe_4Wo berechnen. Ausser den S. 226 ff. beschriebenen Methoden zur Trennung des Wolframs vom Eisen sind noch folgende in den Eisenhüttenlaboratorien in Gebrauch.

Man löst 1 bis 2 g Wolframstahl in Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht (für je 1 g Substanz 16 ccm), setzt alsdann auf je 1 g Substanz 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) hinzu und erwärmt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht den aus Kieselsäure und Wolframsäure bestehenden Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser bis zur ausbleibenden Eisenreaction aus und glüht im Platintiegel. Zur Verjagung der Kieselsäure erhitzt man den Rückstand mit einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure, glüht und wägt das rückständige Wolframtrioxyd. Soll dasselbe von noch beigemengten Spuren von Eisenoxyd gereinigt werden, so schmilzt man es mit Natriumcarbonat, verdampft die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure zur Trockne, löst in Wasser und wäscht die Wolframsäure mit Ammoniumnitratlösung aus. Man löst sie in warmem, verdünntem Ammoniak auf, verdampft und glüht im Platintiegel (vergl. auch S. 228).

[1]) Stahl und Eisen **13**, 258, 430 (1893).

Wolframreiche Legirungen können entweder direct durch oxydirendes Schmelzen nach S. 227 und 228 aufgeschlossen werden, oder man behandelt den in Säuren unlöslichen Rückstand nach den dort angegebenen Verfahren.

Bestimmung des Titans.

Titan kommt in Roheisen nur in sehr geringer Menge vor, so dass zu seiner Bestimmung eine grössere Menge Eisen gelöst werden muss. Die Trennung von den grossen Eisenmengen, welche nach den älteren Verfahren (Fällung der Titansäure durch anhaltendes Kochen der schwefelsauren Lösung) umständlich war, wird mit Hülfe des Aethertrennungsverfahrens sehr erleichtert. Man löst nach Ledebur 25 g Eisen in Salpetersäure, verdampft mit Salzsäure, filtrirt Kieselsäure und Graphit ab, und bereitet die Lösung nach S. 496 zur Behandlung im Schüttelapparat vor, indem man sie auf etwa 50 ccm eindampft. Die grosse Menge von Eisenchlorid bewirkt, dass sämmtliche Titansäure in Lösung bleibt. Man schüttelt je 10 ccm derselben auf Zusatz von 40 ccm Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht zweimal mit Aether aus. Die vereinigten salzsauren Lösungen, in welchen, infolge der Abwesenheit des Eisenchlorids gewöhnlich schon ein Theil der Titansäure flockig ausgeschieden ist, werden zur Trockne verdampft, wobei die Titansäure sich unlöslich ausscheidet. Den mit Salzsäure befeuchteten Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtrirt die Titansäure ab und glüht sie nach dem Auswaschen.

Um das Filtrat von der Titansäure auf einen Gehalt an letzterer zu prüfen, neutralisirt man dasselbe kalt mit Natriumcarbonat, löst einen etwa entstandenen Niederschlag vorsichtig in Essigsäure, versetzt mit Natriumacetat und erhitzt zum Sieden. Den hierbei entstehenden Niederschlag von Eisen (Thonerde, Phosphorsäure), welcher auch etwa in Lösung gegangene Titansäure enthält, filtrirt man ab, wäscht ihn aus und prüft denselben nach dem Trocknen in der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme. Titansäure färbt die Perle in der Hitze gelb, nach dem Erkalten violett.

Eine andere Bestimmung des Titans siehe beim Artikel Titan.

Bestimmung des Siliciums.

Die Wahl der anzuwendenden Methode richtet sich danach, ob man nur Silicium bestimmen will — in diesem Falle handelt es sich meist um eine grössere Anzahl gleichzeitig auszuführender Bestimmungen —, oder ob die von Kieselsäure befreite Lösung zur Bestimmung anderer Bestandtheile des Eisens verwendet werden soll, endlich, ob man möglichst schnell zum Resultate kommen will, oder ob besonderes Gewicht auf grosse Genauigkeit zu legen ist.

Allgemein ist zu beachten, dass die aus der Auflösung des Eisens in Salzsäure oder Salpetersäure oder Königswasser resultirende Kieselsäure nie rein ist, und nach Parry und Morgan[1]) giebt auch die rein weisse Farbe derselben keine Bürgschaft für die Reinheit. Auf die erwähnte Art abgeschiedene Kieselsäure ist daher immer, wenn es auf Genauigkeit ankommt, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (letzterer Zusatz dient zum Verbrennen von Graphit) aufzuschliessen, oder durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat, welches die Oxyde von Eisen und Mangan löst, zu reinigen.

Ein Verfahren, welches ohne Anwendung von Schmelzprocessen eine reine Kieselsäure liefert und sich daher zur gleichzeitigen Verarbeitung mehrerer Proben, zwecks alleiniger Bestimmung der Kieselsäure gut eignet, besteht nach Drown und Shimer[2]) in Folgendem. Man löst 1 oder 2, oder 5 bis 10 g, je nachdem die Probe von grauem Roheisen, von weissem Roheisen oder von schmiedbarem Eisen herrührt, in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, bis alles Lösliche gelöst ist. Hat man eine glühende Muffel zur Verfügung, so bringt man das Ganze in einen grossen Porcellantiegel und dampft auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur Trockne. Ein halbstündiges Erhitzen bis zur hellen Rothgluth genügt, um den Graphit zu verbrennen, eine Operation, die ohne Anwendung der Muffel viel länger dauern würde. In letzterem Falle verfährt man nach v. Reis[3]) in der Weise, dass man zu der salpetersauren Lösung auf je 1 g Eisen, 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) und 30 ccm Schwefelsäure (1 : 1) setzt und so lange erhitzt, bis das Eisensalz sich abscheidet. Den Rückstand, gleichgültig, ob er auf diese Weise, oder durch Glühen in der Muffel erhalten wurde, löst man, in letzterem Falle unter Zusatz von Salzsäure, auf und wäscht die Kieselsäure, möglichst durch Decantation, mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) aus, bringt sie dann aufs Filter und wäscht mit heissem Wasser vollständig aus. Das Glühen im Platintiegel wird fortgesetzt, bis der Rückstand rein weiss geworden ist.

Bei Schnellbestimmungen, bei denen es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt, welche aber, was für die Betriebscontrole wichtig ist, in $1^1/_2$ Stunden zum Resultate führen, erhitzt man 1 g der Roheisenspähne mit 25 g Kaliumhydrosulfat in einem geräumigen Platintiegel (Dimensionen: oberer Durchmesser 60 mm, unterer 30 mm, Höhe 40 mm, geradwandige Form) anfänglich mit kleiner Flamme, zuletzt bis zum ruhigen Schmelzen, löst in heissem Wasser und Salzsäure, wäscht die Kieselsäure wie vorhin aus und glüht, wie angegeben. Die Methode giebt jedoch nur bei gewissem Siliciumgehalt, etwa zwischen 0,5 und 3,5 Proc., annähernd richtige Resultate.

Sollen ausser dem Silicium noch andere Bestandtheile des Eisens,

---

[1]) Stahl und Eisen 13, 896 (1893). — [2]) Transactions of the Amer. Inst. of Mining Engineers 7, 346. — [3]) Stahl und Eisen 8, 94 (1888).

namentlich Phosphor, bestimmt werden, so verdampft man, nach Ledebur, die S. 502 erhaltene salpetersaure Lösung des Eisens, sammt Rückstand, in einer Porcellanschale zur Trockne, gegen Ende unter Umrühren, und erhitzt den Rückstand, falls es sich um nachfolgende Phosphorbestimmung handelt, längere Zeit bei höherer Temperatur (vergl. S. 505). Nach dem Abkühlen übergiesst man mit concentrirter Salzsäure, erwärmt längere Zeit und dampft wieder zur Trockne, ohne jedoch stärker zu erhitzen. Diese zweite Eindampfung ist unbedingt erforderlich, um die Kieselsäure in eine leicht filtrirbare Form überzuführen. Nachdem man in Salzsäure gelöst und verdünnt hat, filtrirt man den Rückstand ab und wäscht das Eisen so vollständig wie möglich aus. Die Kieselsäure ist nun noch von Graphit, Eisen und Mangan zu reinigen. Zunächst trocknet man das Filter sammt dem Inhalt im Platintiegel und glüht, bis die Kohle ganz oder zum grössten Theil verbrannt ist. Alsdann schmelzt man mit Kaliumnatriumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter und scheidet die Kieselsäure aus der Lösung der Schmelze in der bei Silicataufschliessungen üblichen Weise ab.

Aus dem Gewichte einer unreinen Kieselsäure kann man das Gewicht der reinen auch auf die Art ermitteln, dass man den gewogenen Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, und nach scharfem Glühen das Gewicht der zurückbleibenden Verunreinigungen bestimmt.

Ferrosilicium, d. i. Roheisen mit mehr als 5 Proc. Silicium, welches durch Säuren nicht zersetzbar ist, wird in fein gepulvertem Zustande mit der fünf- bis sechsfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, wonach man die Kieselsäure wie bei der Silicatanalyse abscheidet und bestimmt.

Zur schnellen, annähernden Bestimmung kann man das Ferrosilicium in Brom-Salzsäure lösen, verdampfen und die salzsaure Lösung des Rückstandes von der Kieselsäure abfiltriren.

Hogg[1]) macht darauf aufmerksam, dass auch hochprocentige Eisensiliciumlegirungen von Königswasser zerlegt werden, wenn dieselben im Zustande äusserster Zertheilung damit erwärmt werden. Wird weniger fein zerriebenes Pulver mit dem Säuregemisch behandelt, so hüllt die ausgeschiedene Kieselsäure die Körner ein und verhindert die Berührung mit der Säure. Die Legirung muss daher im Stahlmörser zerschlagen und danach gesiebt werden, worauf man die zur Analyse bestimmte kleine Menge im Achatmörser so fein wie möglich zerreibt.

Anstatt nun die durch Königswasser in der Wärme erhaltene Lösung zur Trockne zu verdampfen, wobei, wie oben erwähnt, immer eisenhaltige Kieselsäure erhalten wird, filtrirt Hogg die Kieselsäure direct ab und erhält dieselbe auf diese Weise frei von Eisen. Hier-

[1]) Chem. News 67, 27 (1893).

bei bleibt allerdings eine geringe Menge Kieselsäure gelöst, deren Menge erfahrungsgemäss bei 10 bis 15 proc. Ferrosilicium, 0,1 bis 0,3 Proc. beträgt, so dass man durch Erhöhung des gefundenen Procentsatzes Kieselsäure um 0,2 Proc. eine annähernde Bestimmung in wenig mehr als einer halben Stunde ausführen kann. Wird eine genauere Bestimmung bezweckt, so verdampft man das Filtrat und ermittelt die Menge der gelöst gebliebenen Kieselsäure gesondert.

Phosphorbestimmung.

Die zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Phosphors im Eisen haben als gemeinsamen Ausgangspunkt, das Eisen in Salpetersäure zu lösen, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird, und letztere mit Ammoniummolybdat abzuscheiden; sie weichen von einander ab in der Art und Weise der Behandlung des gelben Niederschlages. Für sehr genaue Bestimmungen wird immer die Ueberführung der Phosphorsäure aus dem Molybdatniederschlage in Magnesium-Ammoniumphosphat den Vorzug verdienen. Infolge der neueren, auf Entphosphorung beruhenden Fabrikationsmethoden hat jedoch die schnelle Ermittelung des Phosphorgehaltes für die Betriebscontrole eine erhöhte Bedeutung erlangt, so dass verschiedene Schnellmethoden sich in der Praxis eingebürgert haben, bei welchen der Phosphorgehalt direct aus der Zusammensetzung des Molybdatniederschlages abgeleitet wird. Dies geschieht entweder durch Wägung des letzteren, oder auf maassanalytischem Wege, oder endlich durch Bestimmung des Volumens des gelben Niederschlages mittelst Messung oder Wägung.

Was die Genauigkeit der Phosphorberechnung aus der Zusammensetzung des Molybdatniederschlages anlangt, so möge hier erwähnt werden, dass neuere Untersuchungen die Resultate der älteren Analysen, denen zufolge die Zusammensetzung dieses Körpers je nach der Behandlung eine wechselnde ist, bestätigt haben, dass jedoch in anbetracht des hohen Moleculargewichtes der Verbindung und des geringen Phosphorgehaltes des Eisens diese Unterschiede praktisch nicht von Belang sind, wenn man sich genau an die gegebenen Vorschriften hält.

Von den die Fällung des Molybdatniederschlages beeinflussenden Bestandtheilen des Eisens sind der Kohlenstoff, das Silicium und das Arsen zu berücksichtigen. Der in Salpetersäure sich lösende Carbidkohlenstoff verhält sich dem Niederschlage gegenüber wie organische Substanzen, welche bekanntlich die vollständige Ausfällung verhindern; derselbe muss daher durch geeignete Oxydation entfernt werden. Kieselsäure und Arsensäure, welche bekanntlich durch Ammoniummolybdat ebenfalls gefällt werden, müssen abgeschieden werden. Dies gilt jedoch für das Arsen nur in den selten vorkommenden Fällen, wo dessen Menge eine beträchtlichere ist, da die Arsensäure überhaupt langsamer gefällt wird als die Phosphorsäure. Wenn es auf schnelle Bestim-

mung des Phosphors ankommt, wird in der Regel auch von der Abscheidung der Kieselsäure in siliciumarmen Eisensorten Abstand genommen.

a) Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat, nach Abscheidung der Kieselsäure. Man löst von phosphorreichem (Thomasroheisen) 0,5 bis 2 g, von phosphorärmeren Sorten 2 bis 5 g in Salpetersäure von 1,18 bis 1,2 spec. Gewicht, verdampft (zuletzt unter Umrühren) in einer Porcellanschale zur Trockne und glüht entweder über der Flamme oder auf der glühenden Eisenplatte des Sandbades bis zur vollständigen Zersetzung der Nitrate, wodurch der gelöst gewesene Kohlenstoff oxydirt und die Kieselsäure in die unlösliche Form übergeführt wird. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, wieder zur Trockne gedampft, ohne zu glühen, in Salpetersäure und Wasser gelöst und die Kieselsäure, falls man sie bestimmen will, abfiltrirt und ausgewaschen. In diesem Falle muss das Filtrat concentrirt werden. Handelt es sich nicht um Bestimmung der Kieselsäure, so bringt man die salpetersaure Lösung auf 110 oder 220 ccm, filtrirt 100 oder 200 ccm durch ein trockenes Filter und fällt mit Ammoniummolybdatlösung (erhalten durch Auflösen von 150 g Ammoniummolybdat, allmähliches Eingiessen der Lösung in ein Liter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 und Filtriren nach mehrtägigem Stehen). Die Fällung wird in der Weise ausgeführt, dass man die auf etwa 50° erwärmte Lösung, welcher man zwecks schnellerer Ausfällung etwa 15 Proc. Ammoniumnitrat in Form einer concentrirten Lösung zugesetzt hat, mit 80 bis 100 ccm der ebenfalls erwärmten Molybdänlösung versetzt und das Ganze eine halbe Stunde in mässiger Wärme stehen lässt. Der Molybdänzusatz hat sich natürlich nach der Phosphormenge zu richten; auf alle Fälle empfiehlt es sich, vor der Filtration einige Cubikcentimeter der klaren Lösung durch Erwärmen mit etwas Molybdänlösung zu prüfen, ob dieselben nach einigen Minuten klar bleiben. Nach beendigter Ausfällung filtrirt man, wäscht mit 1 proc. Salpetersäure möglichst schnell aus, bis das Filtrat mit Rhodankalium ungefärbt bleibt, und löst den Niederschlag in verdünntem, warmem Ammoniak auf. Nachdem man die grösste Menge des freien Ammoniaks mit Salzsäure neutralisirt hat, fällt man mit Magnesiamischung und filtrirt nach einigen Stunden, während welcher Zeit die Lösung zweckmässig in beständiger Bewegung erhalten wird. Der mit verdünntem Ammoniak ausgewaschene Niederschlag wird durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat verwandelt.

Enthält das Eisen nennenswerthe Mengen Arsen, so wird man den mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschenen Magnesium-Ammoniumphosphatniederschlag in Salzsäure lösen, in die auf 70° erhitzte Lösung Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten einleiten und im Filtrate, nach vorhergegangener Concentration, die Phosphorsäure auf Zusatz von etwas Magnesiamischung mit Ammoniak wieder fällen.

b) Bestimmung durch Wägung des Molybdänniederschlages nach Abscheidung der Kieselsäure. Das Verfahren unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen nur dadurch, dass der Molybdänniederschlag auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filter ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 120 bis 130° gewogen wird [1]).

Die bei diesem Verfahren einzuhaltenden Bedingungen sind nach Finkener folgende:

Die Lösung muss so viel freie Salpetersäure enthalten, dass unter denselben Versuchsbedingungen, bei Abwesenheit von Phosphorsäure keine Molybdänsäure ausfällt. Das Volumen der zuzusetzenden Molybdänlösung muss mindestens das Vierfache der zu fällenden Lösung betragen, weshalb letztere stark zu concentriren ist. In je 100 ccm der nach Zusatz der Molybdänlösung resultirenden Flüssigkeitsmenge werden 25 g Ammoniumnitrat aufgelöst.

Hundeshagen löst den mit etwa 5 proc., schwach salpetersaurer Ammoniumnitratlösung ausgewaschenen gelben Niederschlag in warmem, verdünntem Ammoniak und fängt die Lösung in einem gewogenen Porcellantiegel oder einem Schälchen auf, verdampft, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, und setzt dann zur Fällung des Phosphormolybdats verdünnte Salpetersäure zu. Man verdampft alsdann weiter, bis die Masse teigig wird, und bewirkt das vollständige Trocknen und Abrauchen der Ammoniumsalze in dem von Finkener angegebenen (auch wohl Finkener-Thurm genannten) Apparate. Derselbe besteht aus einem an einem Stativ befestigten, oben und unten offenen Metallkasten (Fig. 39) mit drei seitlich herausziehbaren Metalldrahtnetzen, welche dazu dienen, die Flammengase während des Eintrocknens der Salzmasse abzukühlen. Hat das Schäumen und Aufblähen der Masse aufgehört, so zieht man zuerst das untere Drahtnetz heraus, später das mittlere und erhitzt schliesslich unter verstärkter Flamme so lange, bis alle Ammoniumsalze ausgetrieben sind. Die

Fig. 39.

[1]) Finkener, Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 566 (1882); Hundeshagen, ibid. 28, 170 (1889).

Temperatur kann dabei 160 bis 180° betragen, und man erkennt die vollständige Verflüchtigung der Salze daran, dass ein auf die Schale oder den Tiegel gelegtes Uhrglas nach einer halben Minute keinen Beschlag mehr zeigt. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt im bedeckten Tiegel oder Schälchen, da die Verbindung hygroskopisch ist. Dieser gelbe pulverige Rückstand ist säure- und wasserfreies Triammoniumphosphordodekamolybdat, $12\,MoO_3, PO_4, (NH_4)_3$, und enthält nach Finkener 3,794 Proc. P_2O_5, nach Hundeshagen 3,753 Proc. P_2O_5. Man rechnet gewöhnlich mit 1,64 Proc. Phosphor.

c) Bestimmung durch Wägung des Molybdänniederschlages ohne Abscheidung der Kieselsäure. Nach dem S. 505 Gesagten kann in siliciumarmen Eisensorten der Kieselsäuregehalt bei der Phosphorbestimmung vernachlässigt werden, wodurch das doppelte Verdampfen sowie das Glühen erspart wird. Die Oxydation des Kohlenstoffs wird in diesem Falle auf nassem Wege mittelst Kaliumpermanganat bewirkt. Nachdem man die Probe, wie unter a) angegeben, in Lösung gebracht hat, erhitzt man zum Sieden und fügt, sobald die rothen Dämpfe verjagt sind, auf 5 g Flusseisen 10 ccm, auf 0,5 g Thomasroheisen, 15 ccm Chamäleonlösung (1 : 50) hinzu. Man kocht die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd noch einige Minuten, setzt alsdann, zur Lösung des letzteren, tropfenweise gesättigte Kaliumoxalatlösung hinzu und kocht, bis der braune Niederschlag verschwunden ist. Ein Ueberschuss von Oxalat ist zu vermeiden, da derselbe die Fällung durch Molybdänlösung beeinträchtigt. Das beste Lösungsmittel für das Mangansuperoxyd ist Wasserstoffsuperoxyd, wenn dasselbe gänzlich frei von Phosphorsäure ist. Die Lösung wird eventuell noch weiter concentrirt, so dass ihr Volumen etwa 30 bis 40 ccm beträgt und schliesslich mit Molybdatlösung, wie beschrieben, gefällt.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in dem gelben Niederschlage beruht darauf, dass man das ausgewaschene Ammoniumphosphormolybdat mit titrirtem Alkali sättigt, bezw. in einem gemessenen Ueberschusse des letzteren löst und diesen Ueberschuss unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit titrirter Säure zurückmisst.

Der Verbrauch an Alkali wurde von Hundeshagen [1]) in der Weise ermittelt, dass er den Molybdänniederschlag einer bekannten Menge Phosphorsäure rein darstellte und denselben in der angegebenen Weise titrirte. Er fand, dass zur Neutralisation eines Molecüls Ammoniumphosphormolybdat, 23 Molecüle Natriumhydroxyd erforderlich sind. Pemberton jr. [2]) bestätigt diese Versuche und stellt die Reaction durch folgende Gleichung dar:

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 144, 171 (1889). — [2]) Chem. Centralbl. 1894, I, 105, 927.

$$2\,[12\,MoO_3\,.\,PO_4\,(NH_4)_3] + 23\,Na_2CO_3 + H_2O$$
$$= 2\,[(NH_4)_2HPO_4] + (NH_4)_2MoO_4 + 23\,Na_2MoO_4 + 23\,CO_2.$$

Der gelbe Niederschlag wird mit kalter, neutraler, etwa 5 proc. Ammoniumnitratlösung gewaschen, bis er säurefrei ist, und in einem Becherglase sammt dem Filter durch Rühren mit dem Glasstabe in kaltem Wasser möglichst gleichförmig vertheilt. Damit später bei der Einwirkung des Alkalis kein Verlust an Ammoniak eintritt, darf das Volumen des Wassers nicht weniger als etwa 30 ccm auf 0,01 g P_2O_5 betragen. Man fügt einige Körnchen Phenolphtaleïn hinzu und lässt unter Umrühren titrirte Natronlauge so lange hinzufliessen, bis die Flüssigkeit deutlich roth gefärbt ist. Hat sich der Niederschlag gelöst, so titrirt man rasch, um keinen Verlust an freiem Ammoniak zu erleiden, mit Salpetersäure zurück, bis die Lösung farblos ist.

Sollte, infolge einer Reduction, eine bläuliche Färbung zurückbleiben, so würde ein Uebergang von Röthlich- in Grünlichblau die Endreaction bezeichnen. Aus dem Gehalte und dem Verbrauche der Natronlauge ergiebt sich die Berechnung des Phosphors leicht, da nach obigem Schema 23 Atome Natrium 1 Atom Phosphor entsprechen.

Die Methode ist in Amerika vielfach in Gebrauch. Ihre Ausführung gestaltet sich in den praktischen Einzelheiten, nach Ohly [1]), folgendermaassen:

2 g Stahl werden im Erlenmeyer-Kolben mit 45 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,16 bis zur vollständigen Lösung erwärmt und auf Zusatz von 5 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung gekocht, bis die violette Farbe verschwunden ist. Dann fügt man zur Reduction des gebildeten Mangansuperoxyds fünf bis sechs Tropfen einer gesättigten Zuckerlösung und, falls diese nicht genügen sollten, vorsichtig einige Tropfen mehr hinzu, hütet sich aber vor jedem Ueberschusse, da organische Substanzen bekanntlich die Fällung des Molybdänniederschlages beeinträchtigen. Die auf etwa 60^0 abgekühlte Lösung wird mit 5 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,96) versetzt und, nachdem der Niederschlag durch Umschwenken gelöst ist, mit 30 bis 40 ccm Molybdänlösung gefällt. Nachdem man den Niederschlag stark geschüttelt hat, lässt man ihn absitzen und filtrirt mit Hülfe der Saugpumpe. Kolben und Niederschlag werden sechsmal mit 2 proc. Salpetersäure, und der Niederschlag schliesslich mit 2 proc. Kaliumnitratlösung ausgewaschen.

Alsdann bringt man den Niederschlag sammt Filter in den Kolben zurück, löst ihn in 25 ccm Natronlauge (das oben über die Vermeidung von Ammoniakverlust Gesagte ist hier zu berücksichtigen) und titrirt, nach Zusatz von drei bis vier Tropfen Phenolphtaleïn, mit Salpetersäure zurück.

---

[1]) Chem.-Ztg. **21**, 939 (1897).

Als Salpetersäure wendet Ohly eine solche an, welche durch Vermischen von 100 ccm Säure von 1,42 spec. Gewicht und 11 Liter Wasser erhalten wird. Die Stärke der Natronlösung kann eine beliebige sein; es ist jedoch gebräuchlich, eine Lauge anzuwenden, von welcher 25 ccm = 16 ccm Säure sind. Den Wirkungswerth der Lösungen bestimmt man mit Hülfe eines Stahls, dessen Phosphorgehalt durch mehrfache Gewichtsanalyse genau festgestellt wurde. Der Titer der Natronlauge sollte jeden Tag controlirt werden.

Man stellt sich einen Vorrath concentrirter Molybdänlösung dar, indem man ca. 500 g Molybdänsäure in 1200 ccm Wasser und 700 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,90) auflöst und die filtrirte Lösung mit 300 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) vermischt. Von dieser Lösung setzt man 575 ccm zu einer Mischung von 1200 ccm Wasser und 475 ccm Salpetersäure (1,42), um die zur Fällung dienende Lösung zu erhalten.

Lösungen von stark graphithaltigem Roheisen werden vor der Fällung filtrirt.

Die Methode, den Phosphor aus dem Volumen des Molybdänniederschlages zu bestimmen, rührt von Eggertz her; Götz verbesserte dieselbe, indem er zur Erzielung eines gleichmässigen Absetzens, den Niederschlag mit Hülfe einer Schleudermaschine in enge graduirte Röhren presste. Da die Methode, um den Vorzug eines Schnellverfahrens zu bewahren, nicht mit einer umständlichen Entfernung des Kohlenstoffs verknüpft sein darf, so war dieselbe ursprünglich nur auf Eisensorten anwendbar, welche nicht mehr als 0,1 Proc. Kohlenstoff enthalten. Durch die von v. Reis eingeführte Oxydation des Kohlenstoffs mittelst Kaliumpermanganat wurde eine allgemeinere Verwendung möglich, und letztgenannter Chemiker hat die günstigsten Versuchsbedingungen festgestellt, unter deren Beobachtung man mit Hülfe einer empirisch construirten Tabelle in kürzester Zeit Resultate erhält, welche von denen der Gewichtsanalyse nur in der dritten Decimale abweichen. Fig. 40 zeigt das Gefäss, in welchem der Molybdänniederschlag gefällt wird, und Fig. 41 (a. f. S.) die Schleudermaschine, wie sie nach dem System Braun von Leopold Ziegler, Berlin N 65, an die S. 511 aufgeführten Werke geliefert wurde. Der verengte Theil des Glases ist in gleiche Theile von 5 cmm Inhalt eingetheilt. Die Maschine ist so eingerichtet, dass, wenn man dem Schwungrade 120 Umdrehungen in der Minute ertheilt, der die Probegläser enthaltende Theil 1000 Umdrehungen macht.

Fig. 40.

Bezüglich der Berechnung hat v. Reis durch seine Untersuchungen gezeigt, dass, selbst bei gleichen Versuchsbedingungen.

kein constantes Verhältniss zwischen dem Volumen des gelben Niederschlages und seinem Gewichte, bezw. dem Phosphorgehalte, sich aufstellen lässt. Es war von vornherein zu erwarten, dass die Dichte des Niederschlages, also auch sein Phosphorgehalt pro Volumeneinheit,

Fig. 41.

mit der relativen Menge der Reagentien, der Menge der gelösten Salze, der Dauer des Schleuderns etc. wechseln muss. Diese Bedingungen liessen sich zwar durch Befolgung einer einheitlichen Arbeitsmethode regeln; indessen lässt sich selbst in diesem Falle der gewünschte constante Factor nicht finden, weil das Volumen der Niederschläge nicht im geraden Verhältnisse zum Gewichte derselben zunimmt. Man findet vielmehr, dass, wenn beispielsweise das Gewicht des Niederschlages das doppelte wird, das Volumen sich um weniger als das doppelte vermehrt, woraus sich die Nothwendigkeit ergiebt, empirische Tabellen für die Ableitung des Phosphorgehaltes aus dem gefundenen Volumen aufzustellen. Eine solche Tabelle hat v. Reis [1]) veröffentlicht. Da die allgemeine Gültigkeit derselben aber die vollständige Gleichheit der angewandten Apparate zur Voraussetzung hat, so empfiehlt es sich, diese Tabelle für die zur Verfügung stehenden Apparate selbst zu construiren, indem man das Volumen der Niederschläge für Stahlsorten von verschiedenem Phosphorgehalte bestimmt, darauf den Phosphorgehalt der Niederschläge gewichtsanalytisch ermittelt und alsdann die Werthe für die Volumen als Abscissen, und die Procentzahlen als Ordinaten auf Millimeterpapier aufträgt. Hat man auf diese Weise 10 bis 15 directe Bestimmungen für Gehalte von etwa 0,005 bis 0,25 Proc. Phosphor ausgeführt, so lassen sich die

[1]) Stahl u. Eisen 10, 1059 (1890).

dazwischen liegenden Werthe leicht durch graphische Interpolation aus der erhaltenen Curve bestimmen.

Die Ausführung gestaltet sich nun nach v. Reis in folgender Weise, in welcher die Methode noch heute in den Laboratorien des Aachener Hütten-Actien-Vereins Rothe Erde gebraucht wird[1]). 3,5 g Stahl werden in 50 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,23) gelöst, mit 5 ccm Kaliumpermanganat (20 g Salz im Liter) in der Siedehitze oxydirt und mit 2 ccm Kaliumoxalatlösung (250 g neutrales Salz im Liter) geklärt. Die Lösung wird mit 80 ccm Ammoniumnitratlösung (160 g Ammoniumnitrat im Liter) versetzt, auf etwa 95° erhitzt, mit 100 ccm Molybdänlösung (erhalten durch Auflösen von 300 g Ammoniummolybdat in 1 Liter, Verdünnen mit 1 Liter Wasser und Eingiessen der Lösung in 2 Liter Salpetersäure 1 : 1) versetzt. Nach dem Zusatze der Molybdänlösung wird tüchtig umgeschwenkt und 10 Minuten stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt; man entfernt die Flüssigkeit mit einem kleinen Heber und spült das Phosphormolybdat mit Wasser in das Schleudergefäss. Wenn die Maschine die Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen in der Minute erlangt hat, erhält man diese Gangart eine Minute lang. Alsdann liest man das Volumen des Niederschlages ab, nachdem man, falls die Oberfläche nicht horizontal ist, dieselbe mit einem Platindraht oder durch vorsichtiges Aufklopfen des Röhrchens auf den Tisch geebnet hat. Der Phosphorgehalt ergiebt sich aus der Tabelle.

Die Schleudermethode ist u. a. in Gebrauch auf folgenden Hüttenwerken:

Aachener Hütten-Actien-Verein Rothe Erde bei Aachen,
Actien-Gesellschaft der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen an der Saar,
Union, Dortmund,
Maximilianshütte, Haidhof, Oberpfalz,
Hasper Eisen- und Stahlwerk, Haspe in Westfalen,
F. Böcking & Cie., in Mülheim,
Gebr. Stumm, Neunkirchen,
Georgs-Marien-Bergwerk und Hüttenverein, Osnabrück,
Rombacher Hüttenverein, Rombach in Lothringen etc.

Die Hauptbedeutung dieses Schnellverfahrens besteht darin, dass es ermöglicht, den Hüttenprocess, während derselbe noch im Gange ist, zu controliren. Es lässt sich aber ausser Thomas-, Bessemer- und Martinflusseisen auch Roheisen auf diese Weise untersuchen, man muss nur die Einwage nach dem Phosphorgehalte richten. Für Thomasroheisen genügt eine Einwage von 0,3 g. Der Graphitgehalt und die ungelöste Kieselsäure vermehren das Volumen nur unbeträchtlich. Will man den Graphit eliminiren, so filtrirt man die salpetersaure

[1]) Privatmittheilung des Directors, Herrn Commercienraths Kirdorf.

Lösung vor der Oxydation mit Permanganat. Die Kieselsäure unlöslich zu machen und abzuscheiden ist bei der Schnelligkeit, mit welcher gearbeitet wird, nicht erforderlich, da dieselbe unter diesen Bedingungen nur zum Theil als Ammoniumsilicomolybdat ausgeschieden wird und der durch Mitbestimmung desselben verursachte Fehler nicht sehr erheblich ist. Uebersteigt jedoch der Siliciumgehalt 0,25 Proc., so scheidet sich die Kieselsäure in gelatinöser Form aus [1]) und muss in diesem Falle vorher abgeschieden werden.

Die densimetrische Bestimmung des Phosphors gründet sich auf ein von den bisher erwähnten völlig verschiedenes Princip, indem sie, unter der Voraussetzung, dass das specifische Gewicht des Phosphormolybdänniederschlages stets dasselbe ist, das absolute Gewicht dieses Niederschlages durch Pyknometerwägungen liefert, wobei Filtriren, Auswaschen und Trocknen der Niederschläge fortfallen. Die Methode wurde zuerst von Popper [2]) beschrieben und allgemein für die Wägung von Niederschlägen empfohlen, bei welchen die erwähnten Operationen mit Schwierigkeiten verknüpft sind (z. B. Thonerde etc.). Die theoretische Grundlage der Methode ergiebt sich aus folgenden Berechnungen.

Bezeichnet S das specifische Gewicht des zu wägenden Niederschlages,

s das specifische Gewicht der Lösung, in welcher er sich befindet,

G das Gewicht des Pyknometers sammt Niederschlag und Lösung, und

g das Gewicht des mit der Lösung allein gefüllten Pyknometers, so kann man das Gewicht des die Lösung und den Niederschlag enthaltenden Pyknometers ausdrücken durch die Gleichung:

$$G = g + x - \frac{x}{S}s,$$

worin $\frac{x}{S}s$ das Gewicht der vom Volumen $\frac{x}{S}$ des Niederschlages verdrängten Lösung bedeutet. Aus der Gleichung ergiebt sich das Gewicht des Niederschlages:

$$x = \frac{S}{S-s}(G-g).$$

Da das specifische Gewicht S des Niederschlages als bekannt vorausgesetzt wird [3]), so bleiben die Grössen G, g und s zu bestimmen. Die Werthe für G und g erhält man, nach der oben gegebenen Bedeutung dieser Buchstaben, durch directe Wägung, und s, das speci-

---

[1]) Bormann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 638. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 157 (1877); 18, 14 (1879). — [3]) Ueber die Bestimmung desselben s. S. 516.

fische Gewicht der Lösung, berechnet sich in bekannter Weise, indem man von g das ein- für allemal bestimmte Gewicht des Pyknometers abzieht und die Differenz durch das ebenfalls bekannte Volumen desselben dividirt.

Ueber die praktische Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung des Phosphors im Eisen wurde zuerst von Metz [1]) berichtet, welcher auch mittheilt, dass die Popper'sche Methode sich in ihrer Allgemeinheit, wegen der Schwierigkeit, die erforderlichen Bedingungen genau zu beobachten, in der Laboratoriumspraxis nicht einbürgern kann. Bei der Anwendung der Methode auf den Phosphorniederschlag fallen etwaige Versuchsfehler nicht so sehr ins Gewicht, weil man in anbetracht des hohen specifischen Gewichtes bezw. des geringen Volumens des Niederschlages eine grosse Menge Substanz in Arbeit nehmen kann. Der Phosphormolybdänniederschlag hat nach Metz das specifische Gewicht $S = 3{,}252$ und einen Phosphorgehalt von 1,73 Proc. Genannter wendet die Methode auf Roheisen an, dessen Lösung er, nach Abscheidung der Kieselsäure, in ein besonderes in Fig. 42 abgebildetes Gefäss bringt, in welchem die Fällung mit Molybdänlösung vorgenommen wird, und welches gestattet, den in dem engen Rohre abgesetzten Niederschlag leicht quantitativ in das Pyknometer zu füllen. Das Volumen des ganzen Gefässes beträgt 200 bis 250 ccm, das des engen Rohres etwa 2 ccm. Um die zur schnellen Ausfällung des Niederschlages erforderliche Temperatur zu erzeugen, fügt man zu der Eisenlösung im Apparate concentrirtes Ammoniak und alsdann tropfenweise Salpetersäure, bis der Eisenniederschlag sich wieder gelöst hat, worauf mit Molybdänlösung versetzt und kräftig umgeschüttelt wird. Nachdem die Flüssigkeit sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, füllt man das Pyknometer durch Ausgiessen aus der oberen Oeffnung des Füllgefässes mit der klaren Lösung, bestimmt g und berechnet s. Man entleert das Pyknometer und lässt, ohne es umzuspülen, durch den Glashahn den Niederschlag und die zum Auffüllen nöthige Menge Lösung einfliessen. Die Wägung ergiebt das Gesammtgewicht G, und man hat sonach alle Daten, um mit Hülfe der Gleichung S. 512 das Gewicht des Niederschlages und aus diesem den Phosphorgehalt zu berechnen.

Fig. 42.

Zimmermann [2]) hat an dem vorstehend beschriebenen Verfahren auszusetzen, dass dasselbe wegen des Zeitverlustes, der durch die nothwendige Abkühlung der Flüssigkeit auf Zimmertemperatur, durch die doppelte Pyknometerwägung und die Rechnungen entsteht, nicht als Schnellmethode zu gebrauchen ist. Dieser Chemiker verlässt daher

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, 200 (1891). — [2]) Stahl und Eisen 12, 524 (1892).

das Popper'sche Princip, dessen Eigenthümlichkeit darin besteht, den Niederschlag nicht auszuwaschen, sondern in der Flüssigkeit, in welcher er gefällt wurde, zu wägen. Popper hatte bei der Aufstellung seiner Methode die Behandlung von Niederschlägen im Auge, welche schwierig auszuwaschen sind. Dieses trifft aber beim Phosphormolybdänniederschlage nicht zu, weshalb das Verfahren einer Vereinfachung fähig ist, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt.

Wäre der Niederschlag in reinem Wasser gänzlich unlöslich, so könnte man denselben, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Wasser in das Pyknometer bringen und das Gewicht G bestimmen. Was die übrigen Grössen in der Formel:

$$x = \frac{S}{S - s} (G - g)$$

betrifft, so wäre in diesem Falle g das Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers, welches also nur einmal durch Wägung zu bestimmen ist, da sich seine Veränderung für die jeweilige Versuchstemperatur aus der Tabelle für die Ausdehnung des Wassers berechnen liesse; s wäre in diesem Falle $= 1$, wodurch der Factor $\frac{S}{S - s}$ zu einer constanten Grösse würde. Die theilweise Löslichkeit des Phosphormolybdats in Wasser gestattet nun eine so weitgehende Vereinfachung nicht. Benutzt man aber als Waschflüssigkeit, anstatt reinen Wassers, eine sehr verdünnte Salpetersäure von bekanntem specifischem Gewichte s, in welcher der Niederschlag unlöslich ist, so hat man nur das Gewicht des mit dieser Säure gefüllten Pyknometers bei den verschiedenen Temperaturen, bei welchen voraussichtlich gearbeitet wird, im voraus zu bestimmen, und kann alsdann g aus der so erhaltenen Tabelle ablesen, während der Bruch $\frac{S}{S - s}$ eine constante Zahl ist.

Zimmermann benutzt als Salpetersäure eine etwa 1 proc. Säure vom spec. Gewicht $s = 1{,}002$ und erhält die Werthe für g bei verschiedenen Temperaturen, indem er das Gewicht des mit der Säure gefüllten Pyknometers bei zwei ziemlich weit aus einander liegenden Grenztemperaturen ermittelt und die dazwischen liegenden Werthe berechnet. Man kann hierbei ohne Bedenken die, streng genommen, nicht richtige Annahme machen, dass die Gewichtsabnahme des mit Säure gefüllten Pyknometers der Temperaturzunahme proportional ist. Findet man z. B. bei 8^0, $g = 60{,}415$ und bei 17^0, $g = 60{,}370$ g, so kann man die Gewichtsabnahme pro Grad Temperaturzunahme gleich $\frac{0{,}045}{9}$ oder 0,005 g annehmen und danach die Tabelle in einfacher Weise berechnen.

Nach Einsetzung der constanten Werthe $S = 3{,}252$, $s = 1{,}002$ in die obige Formel ergiebt sich:

$$x = \frac{3,252}{3,252 - 1,002}(G - g) = 1,4453\,(G - g),$$

als Gewicht des Phosphormolybdänniederschlages. Da derselbe, wie erwähnt, 1,73 Proc. Phosphor enthält, so ergiebt folgende Proportion das absolute Gewicht (Ph) des Phosphors:

$$100 : 1,73 = x : Ph, \text{ woraus } Ph = x\,\frac{1,73}{100};$$

bezeichnet man mit E die Einwage, so leitet sich der Procentgehalt des Eisens an Phosphor ab aus der Proportion:

$$E : x\,\frac{1,73}{100} = 100 : \text{Proc., woraus Proc.} = x\,\frac{1,73}{E}$$

oder, wenn man für x seinen Werth einsetzt:

$$\text{Proc.} = (G - g)\,\frac{1,4453 \,.\, 1,73}{E} = (G - g)\,\frac{2,5004}{E}\,.$$

Letztere Formel wird vereinfacht, wenn man die Einwage $E = 5,0008$ g macht:

$$\text{Proc.} = (G - g)\ 0,5.$$

Die Ausführung der Methode ist folgende. 5,0008 g Stahl oder Roheisen werden in der wiederholt beschriebenen Weise in Salpetersäure gelöst, bei Roheisen der Graphit und die Kieselsäure abfiltrirt, die Lösung kochend mit Kaliumpermanganat oxydirt und das Mangansuperoxyd mit Kaliumoxalat reducirt, wobei wegen der verzögernden Wirkung, welche die Oxalsäure auf die Fällung des Niederschlages ausübt, ein Ueberschuss von Oxalat zu vermeiden ist. Alsdann wird mit überschüssiger Molybdänlösung gefällt, der Niederschlag einige Minuten lang stark geschüttelt und 15 bis 20 Minuten lang absitzen gelassen. Danach giesst man die klare Lösung so vollständig wie möglich ab, wäscht den Niederschlag auf dem Filter unter Benutzung der Saugpumpe mit der Salpetersäure (spec. Gewicht 1,002) gut aus, spritzt ihn mit derselben Säure in das Pyknometer und füllt dieses mit Salpetersäure von demselben spec. Gewicht auf. Die Wägung ergiebt die Zahl G. Nach erfolgter Wägung bestimmt man sofort mit einem feinen Thermometer die Temperatur der Säure im Pyknometer und liest aus der Tabelle den entsprechenden Werth von g ab. Die Hälfte der Differenz $G - g$ ergiebt, wie oben gezeigt wurde, den Phosphorgehalt der Probe in Procenten.

Ein Pyknometer von 40 bis 45 ccm Inhalt genügt, wenn die Menge des Molybdänniederschlages 0,7 g nicht übersteigt; für höhere Gehalte benutzt man grössere Instrumente oder wägt geringere Mengen Substanz ein. Ungleiche Erwärmung des Pyknometers ist zu vermeiden, da 1^0 Unterschied in der Temperatur, wie oben angegeben wurde, 0,005 g Unterschied im Gewichte des gefüllten Pyknometers

entspricht. Ein geringer Unterschied im specifischen Gewichte der Salpetersäure, z. B. 1,003 statt 1,002, ist von geringem Einfluss auf das Resultat.

Die densimetrische Methode der Phosphorbestimmung wird [1]) auch von Giacomelli unter Anwendung des Popper'schen Princips benutzt, mit der Abänderung, dass die Fällung des Phosphormolybdats im Pyknometer (Inhalt 75 ccm) selbst vorgenommen wird. Nach der Bestimmung von G wird ein Theil der Lösung alsdann durch ein Filter in ein kleineres Pyknometer gegossen und durch Wägung desselben der Werth von g ermittelt.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Niederschlägen.

Die in der Praxis so häufig angewandte Schnellmethode, welche darin besteht, nach erfolgter Fällung des einen Körpers die Menge des in Lösung befindlichen anderen Körpers nicht im Filtrate, nach vollständiger Auswaschung des Niederschlages, sondern auf die Weise zu bestimmen, dass man die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen bringt, einen aliquoten Theil der Lösung durch ein trockenes Filter abfiltrirt, in demselben die Bestimmung vornimmt und alsdann die gefundene Menge auf das Gesammtvolumen der Flüssigkeit berechnet, hat ihre Berechtigung in allen den Fällen, in welchen der Niederschlag nicht Theile des zu bestimmenden, in Lösung befindlichen Körpers mitreisst. In der Regel wird dabei der Fehler, welcher aus der Nichtberücksichtigung des Volumens des Niederschlages entsteht, und welcher das Resultat etwas zu hoch ausfallen lässt, vernachlässigt, was auch in vielen Fällen ohne Bedeutung ist.

Handelt es sich dagegen um sehr genaue Analysen, bei welchen geringe Mengen des in Lösung befindlichen Körpers neben grossen Mengen des als Niederschlag abgeschiedenen zu bestimmen sind, so muss das Volumen des letzteren in Rechnung gezogen werden, falls man nicht an Stelle des Abmessens die Wägung setzen will, wozu jedoch eine grössere Wage zur Verfügung stehen muss.

Zur Berechnung des Volumens V, welches ein Niederschlag einnimmt, muss das specifische Gewicht des letzteren δ, sowie dessen absolutes Gewicht P bekannt sein; $V = \frac{P}{\delta}$.

Das Gewicht P lässt sich mit genügender Annäherung aus der Einwage und der chemischen Zusammensetzung des Niederschlages berechnen. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, welche ein- für allemal auszuführen ist, geschieht in folgender Weise mit Hülfe des Pyknometers.

---

[1]) Chem. Centralbl., 1896, II, 362.

Nachdem man eine beliebige Menge des betreffenden Niederschlages dargestellt und vollkommen ausgewaschen hat, bringt man eine beliebige Menge desselben mit Wasser in ein Pyknometer, füllt letzteres mit Wasser und stellt es in Wasser von Zimmertemperatur. Danach bestimmt man das Gewicht. Alsdann entleert man das Pyknometer, ohne etwas von dem Niederschlage zu verlieren, und bestimmt das Gewicht des mit Wasser von derselben Temperatur gefüllten Pyknometers. Ausserdem ermittelt man das Gewicht des vorhin im Pyknometer enthaltenen Niederschlages, was entweder durch Glühen oder, wenn nöthig, auf analytischem Wege geschieht.

Bezeichnen P und V das Gewicht und Volumen des Niederschlages im Pyknometer, so setzt sich die erste Wägung zusammen aus den Gewichten

$$\text{Pyknometer} + \text{Wasser} + P - V,$$

wovon „Wasser" das Gewicht des Wassers bedeutet, welches dem Gesammtinhalte des Pyknometers entspricht, und V das Gewicht des vom Niederschlage verdrängten Wassers.

Zieht man von dieser Summe das bei der zweiten Wägung gefundene Gewicht, Pyknometer + Wasser, ab, so ist die Differenz

$$D = P - V.$$

Indem man für V einen Werth $\frac{P}{\delta}$ einsetzt, erhält man

$$D = P - \frac{P}{\delta},$$

und hieraus das gesuchte specifische Gewicht des Niederschlages

$$\delta = \frac{P}{P - D}.$$

Das specifische Gewicht von Niederschlägen, welche schwer auszuwaschen sind, oder von solchen, welche beim Waschen mit reinem Wasser mehr oder weniger löslich sind, lässt sich nach der von Popper angegebenen Methode in der Lösung, in welcher der Niederschlag erzeugt wurde, bestimmen.

Betrachtet man in der Gleichung:

$$G = g + x - \frac{x}{S} s,$$

S. 512, das absolute Gewicht des Niederschlages, x, als bekannt (wir bezeichnen es deshalb mit N), so ergiebt sich das gesuchte specifische Gewicht des Niederschlages:

$$S = \frac{Ns}{N - (G - g)}.$$

Um aber das Gewicht N eines Niederschlages zu kennen, braucht man nur ein bestimmtes Gewicht der Substanz, welche den den Niederschlag liefernden Körper in bekanntem Procentgehalte enthält, für die

Fällung anzuwenden. Die Zusammensetzung des Niederschlages als bekannt vorausgesetzt (z. B. sein Hydratwassergehalt), lässt sich alsdann N berechnen und in die vorstehende Formel einsetzen.

Bestimmung des Schwefels.

Der Schwefel kommt nur in sehr geringer Menge in den verschiedenen Eisensorten vor; seine Bestimmung ist aber von grosser Wichtigkeit, da die Güte des Fabrikats von dem Schwefelgehalte stark beeinflusst wird. In vielen Fällen handelt es sich nur darum, zu wissen, ob der Schwefelgehalt eine gewisse Grenze (0,04 Proc.) überschreitet oder nicht, und man wendet alsdann colorimetrische Schnellmethoden an. Kommt es aber auf eine genaue Bestimmung an, so können nur complicirte Methoden, welche auf die, namentlich in neuerer Zeit entdeckten Fehlerquellen Rücksicht nehmen, zum Ziele führen. Eine der am meisten angewandten Methoden besteht darin, das Eisen in Säure zu lösen, den sich hierbei entwickelnden Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure zu oxydiren, diese als Baryumsulfat zu fällen und daraus den Schwefelgehalt zu berechnen. Dieses Verfahren wurde von mir zu Anfang der 70er Jahre unter Benutzung des Fig. 43 abgebildeten Apparates eingeführt. Der etwa $^3/_4$ Liter fassende Siedekolben A dient zur Auflösung der Eisenprobe

Fig. 43.

und ist mit dem zur Aufnahme der Säure bestimmten Hahntrichter c, sowie mit dem bis auf den Boden herabgehenden Rohre e versehen, durch welches die zur Verdrängung der Luft bestimmte Kohlensäure

eingeleitet wird. Letztere wird in der Waschflasche *a* durch Quecksilberchloridlösung von etwaigem Schwefelwasserstoff befreit. Die aus dem Siedekolben austretenden Gase gelangen durch den Hahn *h* in das mit Glasperlen gefüllte Oxydationsrohr *C* (60 cm lang, 2 cm weit), durch dessen Stopfen der das Oxydationsmittel enthaltende Hahntrichter *b* und ein Ableitungsrohr *d* für die Gase geführt ist. Zur Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure wird gewöhnlich eine Auflösung von Brom in Salzsäure benutzt; weit angenehmer arbeitet man mit einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd. Das Brom hat den Vorzug, dass man an der Farbe der Lösung im Oxydationsrohr erkennen kann, ob der nöthige beständige Ueberschuss an Oxydationsmittel vorhanden ist, dabei aber den Nachtheil, dass man genöthigt ist, den Ueberschuss an Brom und Salzsäure vor dem Fällen der Schwefeläure zu verdampfen. Bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd genügt es, die Lösung zu kochen, um eventuell gebildetes Thiosulfat zu oxydiren oder Ueberschwefelsäure zu zerstören; auch fällt das Baryumsulfat aus dieser Lösung in besser filtrirbarer Form aus. Zur Zersetzung von Ueberschwefelsäure fügt v. Reis Kaliumpermanganat zur kochenden Lösung bis zur bleibenden Röthung und entfärbt durch einen Tropfen Oxalsäurelösung. Bei Anwendung von Brom muss das Rohr *C* mit einem Korkstopfen abgeschlossen und die aus demselben entweichende, bromhaltige Kohlensäure entweder in den Schornstein oder in ein Absorptionsmittel für Brom geleitet werden.

Man bringt 10 bis 15 g Eisen in den Siedekolben, bedeckt dasselbe mit so viel Wasser, dass das Zuleitungsrohr *e* eintaucht, und prüft, ob der Apparat dicht ist, indem man den Hahn *h* schliesst und *f* öffnet. Alsdann füllt man *c* mit concentrirter Salzsäure und *b* mit dem Oxydationsmittel, von welchem man so viel auf die Perlen tropfen lässt, dass der untere Theil des Rohres *C*, etwa bis zur Höhe von *h*, damit gefüllt ist. Man lässt nun, bei geöffnetem Hahn *h*, einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat gehen und einen Theil Salzsäure aus *c* zu dem Eisen fliessen. Der als Schwefelwasserstoff auftretende Schwefel wird im Rohre *C* zu Schwefelsäure oxydirt. Wird die Gasentwickelung im Siedekolben schwächer, so giebt man so lange Salzsäure zu, bis hierdurch keine Einwirkung mehr stattfindet, und erwärmt allmählich bis zum Sieden, wobei der beständig unterhaltene Kohlensäurestrom den Schwefelwasserstoff austreibt. Durch tropfenweises Ablassen der schwefelsäurehaltigen Lösung durch den Hahn *g* und Zulassen der oxydirenden Lösung aus *b* sorgt man dafür, dass immer ein Ueberschuss an letzterer vorhanden ist. Um die aus dem Siedekolben entweichenden Gase auf einen Gehalt an Schwefelwasserstoff prüfen und somit das Ende der Operation erkennen zu können, ist es nach Ledebur zweckmässig, den Hahn *h* mit einer in Fig. 44 (a. f. S.) angedeuteten doppelten Durchbohrung zu versehen. Man

kann alsdann durch entsprechende Drehung des Hahnes die Gase in die Luft entweichen und auf Bleipapier einwirken lassen.

Nach beendigter Operation wird der Rest der Lösung aus *C* in das unterstehende Gefäss abgelassen und die an den Perlen haftende Flüssigkeit durch Wasser heruntergewaschen. Die Lösung wird, wenn Brom-Salzsäure angewandt wurde, ganz verdampft[1]), wenn Wasserstoffsuperoxyd angewandt wurde, nur concentrirt. Dieselbe kann ausser Schwefelsäure noch Phosphorsäure (Arsensäure) und Kohle enthalten, welche aus dem mit dem Schwefelwasserstoff gleichzeitig entwickelten Phosphorwasserstoff (Arsenwasserstoff) und Kohlenwasserstoff herrühren. Dieselben stören in salzsaurer Lösung die Fällung mit Chlorbaryum nicht. Die Fällung mit Chlorbaryum geschieht am besten in der Weise, dass man zu der siedenden, chlorwasserstoffsauren Lösung das Chlorbaryum ganz allmählich, tropfenweise zusetzt, wodurch erzielt wird, dass das Baryumsulfat sich schnell absetzt.

Fig. 44.

Die im Vorhergehenden beschriebene Methode setzt voraus, dass die ganze Menge des im Eisen enthaltenen Schwefels sich beim Lösen in Salzsäure in Schwefelwasserstoff verwandelt, was indess nach neueren Untersuchungen nicht der Fall ist. Rollet machte schon im Jahre 1879 darauf aufmerksam, dass unter diesen Umständen ein Theil des Schwefels in Form einer flüchtigen organischen Verbindung entweicht, welche durch Brom-Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd etc. weder oxydirt, noch durch alkalische oder saure Metallsalzlösungen absorbirt wird. Phillips erkannte diese Verbindung als Methylsulfid, $(CH_3)_2S$, und zeigte, dass dieselbe, wenn sie, mit Wasserstoff und Kohlensäure gemischt, zur Rothgluth erhitzt wird, in Schwefelwasserstoff übergeht. Um daher sämmtlichen, beim Lösen des Eisens in Säure sich verflüchtigenden Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff zu erhalten, muss man die Gase, nach dem Vorschlage von Rollet und Campredon, durch eine glühende Röhre leiten.

Die S. 518 beschriebene Methode kann durch Hinzufügen der weiter unten angegebenen Operation des Glühens vervollkommnet werden. Anstatt aber den so erhaltenen Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure zu oxydiren, ist es einfacher, denselben durch Einleiten in Metallsalzlösung an Metall zu binden. Schulte[2]) hat zu diesem Zwecke das Cadmiumacetat in Vorschlag gebracht. Der Schwefel des gefällten Cadmiumsulfids wird, durch Uebergiessen des letzteren mit Kupfersulfat, in Kupfersulfid übergeführt und dieses durch Rösten zu Kupfer-

---

[1]) Das Verjagen des Broms ist zur quantitativen Ausfällung der Schwefelsäure nicht erforderlich, es geschieht aber, um während des Filtrirens nicht durch die Dämpfe belästigt zu werden. Lucion, Rev. univ. des mines [3] 2, 211 (1888). — [2]) Stahl und Eisen 16, 865 (1896).

oxyd oxydirt, aus dessen Gewichtsmenge der Schwefel berechnet wird. Man kann die, ausser Schwefelwasserstoff, auch Phosphor-, Arsen-, Kohlenwasserstoff enthaltenden Gase nicht direct in Kupferlösung leiten, weil in dieser ausser Kupfersulfid noch eine Phosphor enthaltende Kupferverbindung gefällt wird; ebenso wenig ist Silberlösung zum Binden des Schwefelwasserstoffs geeignet, weil in dieser durch beigemengten Arsenwasserstoff metallisches Silber abgeschieden wird, während beim Durchleiten durch Cadmiumlösung nur Cadmiumsulfid ausfällt. Der Schulte'sche Apparat[1]) (Fig. 45) besteht aus folgenden Theilen.

b ist eine Kochflasche von 450 bis 500 ccm Inhalt, welche mit einem, zum Einleiten von Kohlensäure dienenden, bis auf den Boden

Fig. 45.

reichenden Rohre *a*, dem Hahntrichter *d* und dem als Rückflusskühler wirkenden Rohre *cef* versehen ist. *h* und *n* sind zwei Waschflaschen, zwischen welchen die im Verbrennungsofen liegende Glasröhre *km*, aus schwer schmelzbarem Glase, eingeschaltet ist. Das Rohr *a* setzt man, unter Einschaltung von mit Quecksilberchlorid- oder Bleiacetatlösung gefüllten Waschflaschen, mit einem Kohlensäureentwickler in Verbindung. Die erforderlichen Lösungen sind:

1. verdünnte Salzsäure, erhalten durch Mischen von 1 Vol. Säure vom spec. Gewicht 1,19 und 2 Vol. Wasser. Jedes Gramm Eisen erfordert zum Auflösen 20 ccm dieser Säure.

2. 25 g Cadmiumacetat (oder billiger, aber ebenso gut, 5 g Cadmiumacetat + 20 g Zinkacetat) werden mit 200 ccm Eisessig und destillirtem Wasser in der Wärme gelöst, zu 1 Liter verdünnt und filtrirt.

3. 120 g krystallisirter Kupfervitriol werden unter Hinzufügen von 120 ccm concentrirter Schwefelsäure zu 1 Liter gelöst.

---

[1]) Stahl und Eisen **17**, 489 (1897).

Ist der Apparat zusammengestellt, so zündet man den Gasofen an, um die Glasröhre auf dunkle Rothgluth zu bringen, welche während der ganzen Dauer der Operation beibehalten wird. Während des Anwärmens wägt man 10 g der zerkleinerten Eisenprobe ab und bringt sie in die Kochflasche. Alsdann füllt man in die Vorlagen *h* und *n* so viel von der Acetatlösung, dass letztere beim Durchleiten von Kohlensäure in den Ansatzröhren *i* und *o* etwa 3 cm höher steht, als im Hauptgefässe, und leitet, zur Verdrängung der Luft aus dem Apparate, etwa fünf Minuten lang einen lebhaften Strom von Kohlensäure hindurch.

Man lässt nun durch die Trichterröhre die nöthige Menge Salzsäure (200 ccm für 10 g Eisen) zu dem Eisen fliessen, wobei das Eintreten von Luft in den Kolben durch frühzeitiges Schliessen des Hahnes *d* zu vermeiden ist. Die Auflösung des Eisens wird durch eine kleine Gasflamme befördert, muss aber so geleitet werden, dass das Rohr *ef* nur bei *e* warm wird, bei *f* aber fast kalt bleibt. Bei Anwendung von Kühlwasser kann man anstatt des beschriebenen Zersetzungsgefässes auch einen mit äusserem oder innerem Rückflusskühler versehenen Kolben anwenden, wie solche z. B. bei der Bestimmung des Kohlenstoffs (s. weiter unten) benutzt werden.

Treten in der Vorlage *h* keine Gasblasen mehr auf, so ist alles Eisen gelöst, was bei 10 g Eisen 1 bis $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt. Die Lösung wird alsdann zum Kochen erhitzt und zwei bis drei Minuten in starkem Sieden erhalten, während man gleichzeitig durch einen lebhaften Kohlensäurestrom allen Wasserstoff und Schwefelwasserstoff austreibt; es ist vortheilhaft, die Vorlage *h* hierbei mitunter etwas zu schütteln. Fühlt sich dieselbe am Boden lauwarm an, so kann man sicher sein, dass aller Schwefelwasserstoff übergetrieben ist. Die Vorlage *h* enthält in Form von Zink- bezw. Cadmiumsulfid denjenigen Schwefel, welcher beim Lösen des Eisens sich als Schwefelwasserstoff entwickelt, während *n* denjenigen Theil aufnimmt, welcher als organische Verbindung frei ist und erst durch das Glühen der letzteren in Schwefelwasserstoff umgebildet wird [1]).

Man stellt zuerst den Gashahn des Glühofens, darauf den Kohlensäureapparat ab, öffnet sofort *d* und schaltet die Vorlagen aus. In jede derselben giebt man durch *i* und *o* 5 ccm der sauren Kupferlösung, wodurch die Sulfide sofort in schwarzes Schwefelkupfer umgesetzt werden, so dass das Gemisch ein graues Ansehen erhält. Durch den Ueberschuss an Schwefelsäure sind ferner die überschüssigen Acetate in Sulfate verwandelt worden, was für die Filtration vortheilhaft ist,

---

[1]) Es versteht sich von selbst, dass beide Waschflaschen, *h* und *n*, auch am Ausgangsende des Verbrennungsrohres angeschlossen werden können. Die Anordnung zu beiden Seiten des Rohres hat nur dann eine Bedeutung, wenn man sich davon überzeugen will, dass im Rohre noch Schwefelwasserstoff gebildet wird.

weil letztere sich leichter durch Auswaschen entfernen lassen als die Acetate.

Nachdem man das Schwefelkupfer auf einem oder auch auf zwei Filtern mit warmem Wasser ausgewaschen hat, bringt man das zusammengedrückte Filter in ein tarirtes Platinschälchen oder einen Tiegel, trocknet vorsichtig über der Flamme, verbrennt das Papier und röstet die Verbindung bei unvollständig bedecktem Schälchen pro 0,01 g Kupferoxyd, etwa zwei Minuten lang und glüht zuletzt, bei ganz bedecktem Schälchen, eine halbe Stunde lang stärker, damit auch Spuren von entstandenem Kupfersulfat wieder zersetzt werden. Durch Multiplication des Gewichtes des Kupferoxyds mit 0,4041 ergiebt sich das Gewicht des sämmtlichen beim Auflösen des Eisens verflüchtigten Schwefels.

Damit das Kupferoxyd nicht am Platin festhaftet, darf anfänglich nicht zu stark erhitzt werden.

Das Rollet-Campredon'sche Verfahren[1]), wie es in Frankreich allgemein im Gebrauche ist, unterscheidet sich vom vorstehend beschriebenen in einigen Punkten. Die Auflösung des Eisens soll schneller von statten gehen, wenn man eine Mischung von 2 Vol. verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure : 2 Vol. Wasser) und 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure : 4 Vol. Wasser) benutzt, was Schulte indess nicht bestätigen konnte. Das Austreiben des Schwefelwasserstoffs geschieht durch ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff. Es wurde nämlich gefunden, dass beim Glühen eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ein Theil des ersteren in Schwefel und Wasserstoff zerfällt, dass aber die Gegenwart von Wasserstoff diesem Zerfall entgegenwirkt. Nun hat aber Schulte gezeigt, dass die beim Auflösen des Eisens sich entwickelnde Wasserstoffmenge hinreicht, um die geringe Menge von Schwefelwasserstoff, welche in der glühenden Röhre gebildet wird, vor der Zersetzung zu schützen. Als Absorptionsflüssigkeit für den Schwefelwasserstoff benutzt Campredon mit Essigsäure angesäuertes Zinkacetat und bestimmt den Schwefel im gebildeten Zinksulfid durch Zersetzen des letzteren mittelst überschüssiger Normal-Jodlösung und Zurücktitriren des Jodüberschusses durch Natriumthiosulfat, ein Verfahren, welches vor dem ersteren keine Vorzüge besitzt.

Alle von Campredon und von Schulte untersuchten Eisenproben, sowohl die verschiedenen Roheisen- als auch Flusseisensorten, ferner Stahl mit 0,006 bis 0,25 Proc. Schwefelgehalt, Ferrosilicium, Ferromangan, Ferrochrom etc. ergaben nach der Glühmethode, je nach der Natur des Metalls, wechselnde Mengen Schwefel mehr als nach dem früher gebräuchlichen Verfahren, so dass diese Chemiker die Nothwendigkeit, bei Schwefelbestimmungen in Eisensorten die Gase zu glühen, als erwiesen betrachten.

---

[1]) Stahl und Eisen 17, 486 (1879).

Nach Frank[1]) ist die durch Vernachlässigung des Methylsulfids entstehende Fehlerquelle für die Betriebscontrole ohne Belang und bestände dieselbe überhaupt bei Thomasstahl und den meisten Thomasroheisen nicht.

Nach Blair[2]) kommt der Schwefel im Roheisen, ausser in der beim Lösen in Salzsäure als Schwefelwasserstoff und Methylsulfid sich verflüchtigenden Form, noch in zwei anderen Formen vor, von welchen die eine nicht durch Salzsäure, wohl aber durch Salpetersäure oder Königswasser angegriffen wird, während die andere auch der Einwirkung dieser Säuren sich widersetzt. Handelt es sich daher um eine sehr genaue Bestimmung, so bleibt nichts anderes übrig, als den beim Auflösen in Salzsäure sich vorfindenden Rückstand mit Soda und Salpeter aufzuschliessen, obwohl Campredon und Andere diese Rückstände als, praktisch genommen, frei von Schwefel befunden haben.

Will man den gesammten Schwefel in einer einzigen Operation bestimmen, so kann man das von Meineke[3]) angegebene Verfahren befolgen, welches sich auch in dem Falle empfiehlt, wo man nur eine Schwefelbestimmung zu machen hat und die Aufstellung von Apparaten umgehen will.

Das Verfahren beruht darauf, dass sich Eisen und Schwefeleisen mit Kupferchlorid zu Eisenchlorür, Kupfer und Schwefelkupfer umsetzen:

$$Fe + FeS + 2\,CuCl_2 = 2\,FeCl_2 + CuS + Cu,$$

und dass Kupferchlorid, in weiterer Einwirkung auf die beiden letzteren Körper, Kupferchlorür und Schwefel bildet:

$$CuS + Cu + 2\,CuCl_2 = 4\,CuCl + S.$$

Die Endproducte sind also Schwefel, in Wasser lösliches Eisenchlorür, sowie Kupferchlorür, welches in Salzsäure, Chlorammonium oder Chlornatrium löslich ist. Die Eisen- und Kupfersalze lassen sich somit leicht vom Schwefel trennen, wonach letzterer durch Oxydation in eine fast metallfreie, also für die Baryumfällung günstige Lösung übergeführt werden kann.

Behandelt man das schwefelhaltige Eisen längere Zeit mit neutraler Kupferchloridlösung, so gehen nicht unbeträchtliche Mengen Schwefel als Schwefelsäure in Lösung, die also für die Bestimmung verloren sind. In saurer Lösung findet dagegen eine solche Oxydation nicht statt. Demnach gestaltet sich die Ausführung der Methode wie folgt.

5 g Eisen, oder mehr, werden in einem Becherglase mit etwa 50 g Kupferchlorid-Chlorammonium zusammengebracht und mit 250 ccm heissem Wasser übergossen und das Ganze sofort mit 10 bis 15 ccm

---

[1]) Stahl und Eisen 19, 326 (1899). — [2]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 19, 114 (1897). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 376.

Salzsäure versetzt. Man erhitzt nahe zum Kochen, bis alles ausgeschiedene Kupfer gelöst ist, eventuell unter Hinzufügen von mehr Kupfersalz. Man kann auch die Lösung, anstatt durch reines Kupfersalz, durch eine Mischung desselben mit Eisenchlorid bewirken, welch letzteres Salz billiger ist und das ausgeschiedene Kupfer ebenso gut löst. Nach ca. 15 Minuten ist die Auflösung beendet, und man filtrirt die durch das gelöste Kupferchlorür tief braun gefärbte Flüssigkeit sofort durch ein Asbestfilter, worauf man mit heissem Wasser, dem anfangs etwas Salzsäure zugesetzt wird, auswäscht. Asbest und Rückstand werden in einer Schale mit etwas Kaliumchlorat, ca. 5 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) versetzt, und das Ganze zur Trockne verdampft. Der Zusatz von Kaliumchlorat hat den Zweck, die Oxydation zu unterstützen und die entstehende Schwefelsäure an eine Base zu binden. Man erwärmt mit Salzsäure, bis alle Salpetersäure zersetzt ist, verdünnt, filtrirt und wäscht mit Wasser aus, welchem man, falls das Filtrat infolge gelöster Kohlenstoffverbindungen trübe durchläuft, einige Tropfen Salzsäure zusetzt. Im Filtrate fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum aus.

Was die Vollständigkeit der Lösung des Eisens durch das Kupferdoppelsalz anlangt, so ist zu beachten, dass Eisensorten, welche durch verdünnte Salzsäure nicht vollständig gelöst werden, auch der Einwirkung von Kupferchlorid zum Theil widerstehen. Dieses ist namentlich der Fall bei phosphorhaltigen Eisensorten; dieselben hinterlassen auf dem Asbestfilter einen phosphoreisenhaltigen Rückstand, aus welchem nach der Oxydation eine eisenhaltige Lösung, und demnach auch eisenhaltiges Baryumsulfat erhalten wird. Um eisenfreies Baryumsulfat zu erhalten, möge hier schon auf die bei Schwefel beschriebene Methode von Küster und Thiel aufmerksam gemacht werden, nach welcher eine Eisenoxyd und Schwefelsäure enthaltende Lösung zunächst mit Ammoniak, darauf mit Chlorbaryum und schliesslich mit Salzsäure, zur Auflösung des Ferrihydroxyds, versetzt wird.

Colorimetrische Schwefelbestimmung.

Wenn es, wie bei der Betriebscontrole, nur darauf ankommt, die Schwefelmenge schnell zu schätzen, so benutzt man vortheilhaft colorimetrische Methoden.

Bei der colorimetrischen Schwefelbestimmung nach Eggertz wird das Eisen in Schwefelsäure aufgelöst und der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff auf ein blankes Stückchen Silberblech, welches man in das Entwickelungsgefäss einhängt, einwirken gelassen; aus dem Farbenton, welchen das Silber, infolge Bildung von Schwefelsilber, dabei annimmt, wird an der Hand einer Tabelle auf den Schwefelgehalt geschlossen. Bei minimalem Schwefelgehalt, bis zu 0,04 Proc.,

liegen diese Farbentöne zwischen Hellgelb und Braun, bei wachsenden Mengen, bis zu 0,2 Proc., geht das Braun mehr und mehr in Blau über. Der Mangel der Methode besteht darin, dass, je nach der Natur und dem Zustande der Vertheilung der Probe, das Eisen sich schneller oder langsamer auflöst, so dass, bei sonst gleichem Schwefelgehalt, in der Zeit von 15 Minuten, während welcher man, der Uebereinkunft gemäss, das Silberblech der Einwirkung der Gase aussetzt, grössere oder geringere Mengen Schwefelwasserstoff mit dem Silber in Berührung kommen, ganz abgesehen davon, dass, wie oben ausgeführt, nicht aller Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff frei wird.

Ein genaueres colorimetrisches Verfahren, welches allerdings von dem letztgenannten Uebelstande auch nicht frei ist, besteht darin, die ganze Menge des entbundenen Schwefelwasserstoffs mit dem zu färbenden Körper in Berührung zu bringen, indem man die Eisenlösung kocht und die Dämpfe durch ein mit Cadmiumacetat getränktes Baumwollengewebe hindurchtreibt. Durch Vergleichen des gelben Farbentons, welchen das Zeug angenommen hat, mit einer Farbenscala, erfährt man, wie unten beschrieben, den Schwefelgehalt des Eisens. Die Methode wurde von Wiborgh[1]) angegeben und wird mit Hülfe des in Fig. 46 dargestellten Apparates ausgeführt. *a* ist ein 250 bis 300 ccm fassender, weithalsiger Kochkolben, in dessen Stopfen das cylindrische, unten ausgezogene Glasrohr *b* in der Art befestigt ist, dass dasselbe nur wenig oder gar nicht in den Kolben hineinragt. Der Durchmesser des cylindrischen Theils beträgt etwa 60 mm, der der unteren Oeffnung etwa 8 mm, die ganze Höhe des Rohres 210 mm. Der obere abgeschliffene Rand des Rohres trägt zwischen zwei Gummiringen gelagert die Zeugscheibe, welche mittelst des aufgelegten Holzringes *c* durch die Klammern *d d* gegen den Rand des Rohres angedrückt wird. Die Grösse der von den Dämpfen zu treffenden Zeugscheibe wird durch den inneren Durchmesser der Gummiringe bestimmt, welcher 55 mm beträgt. Der in der Zeichnung durch den Stopfen gehende, mit

Fig. 46.

[1]) Stahl und Eisen 6, 230 (1886).

Quetschhahn versehene Fülltrichter *e* ist bei neueren Apparaten in die Seitenwand des Kolbens eingeschmolzen und durch einen Glashahn verschliessbar.

Die Zeugscheiben, welche, mit Cadmiumacetat getränkt, käuflich sind, werden hergestellt, indem man aus ungestärktem, weissem Kattun von feinem Gewebe, mit Hülfe einer Schablone vom äusseren Durchmesser des Randes von *b*, Scheiben ausschneidet, und diese in eine Lösung von 5 g krystallisirtem Cadmiumacetat in 100 ccm Wasser einlegt, bis sie gut durchtränkt sind. Nach dem Trocknen auf einem Leinentuche werden die Scheiben in einer Schachtel gut verschlossen aufbewahrt.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man den Kolben zu einem Drittel mit Wasser und kocht bei offenem Kolben, um die Luft aus dem Wasser auszutreiben. Während dieser Zeit wägt man 0,1 bis 0,8 g (je nach dem Schwefelgehalt) der fein zertheilten Eisenprobe ab und bringt die Probe in einem, an einem Platindraht befestigten Wägeröhrchen in das ausgekochte und etwas abgekühlte Wasser. Danach wird der Apparat in der beschriebenen Weise zusammengestelllt, der Trichterhahn geschlossen und das Wasser einige Minuten zum Kochen erhitzt, um alle Luft aus dem Apparate auszutreiben; das Kochen darf nicht so stark erfolgen, dass ein Aufblähen der Zeugscheibe stattfindet. Man lässt nun durch den Trichter verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), auf je 0,1 g Eisen etwa 3 ccm, zufliessen, wobei ein geringer Ueberschuss nichts schadet, und setzt nach vollständiger Lösung das Kochen noch acht bis zehn Minuten lang fort, um allen Schwefelwasserstoff gegen die Zeugscheibe zu treiben. Von Wichtigkeit für die Erzielung einer gleichmässigen Färbung ist, dass die Axe des Entwickelungsgefässes genau mit der Axe des Cylinders zusammenfällt, ferner dass der ganze Apparat senkrecht aufgestellt ist und nicht auf einer Seite von der Zugluft getroffen wird, weil in letzterem Falle die Dämpfe an der entgegengesetzten Seite in die Höhe steigen und die Scheibe in ungleichmässiger Weise durchdringen. Es empfiehlt sich, den Cylinder mit Asbestpappe zu umkleiden. Ist der Versuch beendet, so wäscht man die Scheibe aus, wobei kein Verlust von Schwefelcadmium zu befürchten ist, trocknet und legt sie mit der zuvor unteren Seite nach oben gekehrt, um die Scheibe mit der Farbenscala zu vergleichen.

Letztere, welche ebenfalls käuflich ist, jedoch, um verlässliche Resultate zu geben, mit einem Apparate von denselben Dimensionen hergestellt sein muss, wird in der Weise bereitet, dass man von einem Eisen, dessen Schwefelgehalt durch genaue Analyse ermittelt wurde, verschiedene Gewichtsmengen genau so, wie vorhin beschrieben, behandelt und die so erhaltenen, verschieden stark gefärbten Zeugscheiben, vor Licht geschützt, aufbewahrt. Von diesen Scheiben, welche die Bezeichnung des Schwefelgehaltes, mit welchem sie erhalten wurden,

tragen, sucht man durch Vergleich diejenige aus, welche mit der bei der Bestimmung erhaltenen im Farbenton übereinstimmt, und erfährt den gesuchten Schwefelgehalt durch folgende Ueberlegung.

Es sei p das Gewicht und s der Schwefelgehalt der zur Herstellung der Normalscheibe benutzten Eisenprobe,

p' und x das Gewicht und der Schwefelgehalt der untersuchten Probe, welche dieselbe Färbung erzeugt hat, wie die Normalprobe.

Wenn p g Eisen zur Erzeugung eines bestimmten Farbentons s g Schwefel enthalten, so muss 1 g Eisen, um denselben Farbenton zu geben, ps g Schwefel, und somit p' g, um dieselbe Wirkung hervorzubringen, $\frac{ps}{p'}$ g Schwefel enthalten. Diese Zahl ist aber gleich dem gesuchten Schwefelgehalt x.

Aus der Gleichung $\frac{ps}{p'} = x$, oder $ps = p'x$ ist ersichtlich, dass man mit derselben Normalscheibe, für welche also ps constant ist, verschiedene Schwefelgehalte x bestimmen kann, wenn man verschieden grosse Einwagen p' nimmt. Da die Farbenunterschiede der helleren Töne leichter zu vergleichen sind, so empfiehlt es sich für schwefelreiche Eisen, geringe Einwagen zu machen. Man kann auf diese Weise Schwefelgehalte von 0,0025 bis 0,2 Proc. mit ziemlicher Genauigkeit schätzen; hierzu bedarf man einer Scala von nur sechs bis sieben Farbenstufen.

Phosphor- oder Arsengehalt des Eisens beeinträchtigt die Genauigkeit des Resultates nicht.

Bestimmung des Kohlenstoffs.

Von dem im Eisen vorkommenden Kohlenstoff lassen sich vier Formen unterscheiden. Löst man Eisen in heissen Säuren, so bleibt der ungebundene Kohlenstoff zurück; derselbe tritt in zwei, chemisch nicht von einander zu trennenden Formen: als Graphit in krystallinischer, als Temperkohle in amorpher Form auf, während der an das Eisen chemisch gebundene Kohlenstoff beim Behandeln des Eisens mit heissen Säuren sich theils auflöst, theils in Form von Kohlenwasserstoffen verflüchtigt. Löst man das Eisen in kalten, verdünnten Säuren, so bleibt, neben dem ungebundenen Kohlenstoff, noch ein Theil des chemisch gebundenen Kohlenstoffs zurück, welcher als Carbidkohle bezeichnet wird; der bei dieser Behandlung sich verflüchtigende Theil des Kohlenstoffs wird als Härtungskohle bezeichnet. Aus dem Gesagten ergiebt sich im allgemeinen der Weg zur gewichtsanalytischen Trennung der verschiedenen Formen, soweit dieselbe bis jetzt möglich ist. Graphit und Temperkohle werden zusammen durch Behandeln des Eisens mit heisser Salpetersäure abgeschieden. Eine andere Probe des Eisens

wird in kalter Säure gelöst und von dem hierbei gefundenen Kohlenstoff die Menge des Graphits (und der Temperkohle) abgezogen, woraus der Gehalt an Carbidkohle sich ergiebt. Die Menge der Härtungskohle ergiebt sich als Differenz zwischen dem Gesammtkohlenstoff und der Summe von Graphit (Temperkohle) und Carbidkohle. Carbid- und Härtungskohle lassen sich auch, wie weiter unten gezeigt wird, durch colorimetrische Verfahren ermitteln. Am wichtigsten ist immer die

A. Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs.

1. Chromschwefelsäure-Verfahren. Nach dieser Methode wird das Eisen direct in einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure aufgelöst, wobei der grösste Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure oxydirt wird, welch letztere in Absorptionsapparaten aufgefangen und gewogen wird. Ein kleiner Theil des Kohlenstoffs entweicht dabei in Form von Kohlenwasserstoffen; um letztere ebenfalls zu Kohlensäure zu oxydiren, werden die Gase, bevor sie in die Absorptionsapparate gelangen, entweder über glühendes Kupferoxyd, oder, mit Luft gemischt, durch ein capillares, zur Rothgluth erhitztes Platinröhrchen geleitet (Särnström). Die Methode ist in einer vom „Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses“ preisgekrönten Arbeit von Ledebur besonders empfohlen worden[1]). Corleis hat dieselbe noch dadurch verbessert, dass er dem Säuregemisch Kupfersulfatlösung zusetzt, in welcher das Eisen sich unter Abscheidung von metallischem Kupfer auflöst, wodurch die Menge der auftretenden Kohlenwasserstoffe (und des Wasserstoffs) so herabgedrückt wird, dass an Stelle eines langen Kupferoxydrohres ein kurzes gesetzt, bezw. dasselbe ganz entbehrt werden kann[2]). In dieser Form ist die Methode von der vom „Verein deutscher Eisenhüttenleute“ eingesetzten Commission zur Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden als Leitmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisensorten empfohlen worden.

Nach Ledebur verfährt man zur Ausführung derselben in folgender Weise unter Benutzung des in Fig. 47 (a. f. S.) abgebildeten Apparates. Die Auflösung des Eisens geht in dem Kolben *b* vor sich, welcher einerseits mit einem Gefässe *a* in Verbindung steht, in welchem die durchzusaugende Luft von Kohlensäure befreit wird, und sich andererseits an das Kupferoxydrohr *c* anschliesst. *d* und *e* dienen zum Trocknen der Gase, *f* und *g* zur Absorption und zum Wägen der Kohlensäure, *h* ist mit concentrirter Schwefelsäure beschickt und dient zum Schutze der Wägeröhrchen gegen die feuchte Luft im Aspirator *i*.

[1]) Stahl und Eisen **14**, 359 (1894). — [2]) Ledebur führt in der 5. Aufl. seines „Leitfadens für Eisenhütten-Lab.“, welche während der Drucklegung des vorliegenden Buches erschien, an, dass nach seinen Erfahrungen dieser Zusatz nicht allein entbehrlich ist, sondern auch, zumal bei Untersuchung graphitreichen Eisens, leicht zur Erlangung zu hoher Resultate führt, vermuthlich infolge der Bildung schwefliger Säure.

Fig. 47.

Das Gefäss *a* enthält im unteren Theile Kalilauge, im oberen Natronkalk. Der Lösungskolben *b* (Fig. 48), von etwa 700 ccm Inhalt, trägt als Verschluss und gleichzeitig als Kühler das in den oberen Theil des Halses eingeschliffene Rohr, welches in der durch die Pfeile angedeuteten Weise mit dem Wasserzu- und Abflussrohr verbunden wird. Der Kolbenhals ist über der Schliffstelle erweitert, damit durch einzugiessendes Wasser ein sicherer Abschluss erzielt werden kann. Das seitlich eingeschmolzene Trichterrohr wird nach Einfüllen der Flüssigkeiten durch einen eingeschliffenen Glasstab verschlossen und dieser seinerseits durch aufzugiessendes Wasser abgedichtet. Das Verbrennungsrohr *c*, aus schwer schmelzbarem Glase, hat etwa 10 mm lichten Durchmesser, 250 mm Länge und ist am Ausgangsende so dünn ausgezogen, dass die Verbindung mit Apparat *d* durch Kautschukschlauch [1]) hergestellt werden kann. Dasselbe enthält zwischen zwei aus ausgeglühtem Asbest hergestellten Pfropfen grobkörniges Kupferoxyd. Da käufliches Kupferoxyd häufig Stickstoffoxyde enthält, so muss man das Präparat vor dem Gebrauche in einer Röhre im Luftstrome so lange glühen, bis feuchtes Lackmuspapier von der austretenden Luft nicht mehr gebläut wird. Die Glasschlange *d*, welche auch durch eine Waschflasche ersetzt werden kann, enthält concentrirte Schwefelsäure, ihre Einschaltung hat den Zweck, die häufige Erneuerung der im Rohr *e* enthaltenen wasserfreien Phosphorsäure entbehrlich zu machen.

Fig. 48.

Die Wägeröhrchen *f* und *g* enthalten im linken Schenkel und in der unteren Hälfte des rechten Schenkels Natronkalk; auf diesem liegt ein starker Pfropfen von ausgeglühtem Asbest und der Rest des Schenkels ist mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllt. Corleis hat den von mir eingeführten U-Röhrchen eine Form gegeben, welche es ermöglicht, den ganzen Apparat auf einem viel beschränkteren Platz aufzustellen. Anstatt nämlich die zur Verbindung dienenden Ansatzröhrchen mit den Schenkeln des U-Rohres in eine Ebene zu legen, sind dieselben in einer zu dieser Ebene fast senkrechten Richtung angeschmolzen, wie aus Fig. 49 im Grundriss zu ersehen ist. Statt der

Fig. 49.

[1]) Wolff benutzt, anstatt der Gummischlauchstücke, cylindrische Gummistopfen mit enger Bohrung zur Verbindung der einzelnen Theile des Apparates.

Natronkalkröhren kann auch der Liebig'sche, mit Kalilauge gefüllte Kugelapparat benutzt werden.

Die Saugflasche *i*, von ca. 20 Liter Inhalt, kann durch eine beliebige andere Saugvorrichtung ersetzt werden.

Ist der zusammengestellte Apparat beim gleichzeitigen Oeffnen von *i* und Schliessen des Eintrittsrohres von *a* dicht befunden worden, so löst man die Verbindung zwischen Kolben und Verbrennungsrohr und giesst durch den Trichter die folgenden Flüssigkeiten in den Kolben:

25 ccm gesättigte Chromsäurelösung (ca. 180 g CrO_3 in 100 ccm Wasser);

150 ccm Kupfersulfat [200 g krystallisirtes Salz in 1 Liter Wasser (s. die Anmerkung 2) S. 529)];

200 ccm concentrirte Schwefelsäure.

Nachdem man durch Bewegen des Kolbens die Flüssigkeit gut durchgemischt hat, kocht man dieselbe, bei angestelltem Kühler, ca. zehn Minuten lang, um etwa darin enthaltene organische Substanzen zu zerstören, und wärmt gleichzeitig das Verbrennungsrohr an. Danach löscht man die Flamme, schaltet den Kolben wieder ein, die Wägeröhrchen aber aus und saugt, während das Kupferoxyd zum Glühen gebracht ist, zehn Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat. Während dieser Zeit bestimmt man das genaue Gewicht der Röhrchen (siehe weiter unten), stellt alsdann die Saugflasche ab und bringt die Röhrchen wieder an ihre Stelle.

Jetzt bringt man die abgewogene Eisenprobe (1,5 g Roheisen bezw. 3 g schmiedbares Eisen) in einem Glaseimerchen, welches an einem Platindraht von der Länge des Kolbenhalses aufgehängt ist, in den Kolben, setzt den Kühler wieder ein und macht die Schliffstelle desselben durch den oben erwähnten Wasserverschluss dicht. Unter Durchsaugung eines schwachen Luftstromes wird die Flüssigkeit im Kolben so allmählich erhitzt, dass sie nach 10 bis 15 Minuten ins Sieden kommt. Wird die Gasentwickelung so stark, dass die Lösung in das Trichterrohr aufzusteigen beginnt, so verhindert man dieses durch Verstärkung des Luftstromes.

Das Sieden wird, je nach der Beschaffenheit der Probe, eine bis zwei Stunden lang unterhalten und der Zufluss des Kühlwassers so regulirt, dass dasselbe nicht warm wird. Hierauf wird die Flamme unter dem Kolben gelöscht und noch etwa 2 Liter Luft durchgesaugt, während man auch das Oxydationsrohr allmählich abkühlen lässt. Die Natronkalkröhren *f* und *g* werden dann geschlossen und gewogen.

v. Reis hat Versuche angestellt, um festzustellen, in welcher Weise die Natronkalkröhren vor der Wägung zu behandeln sind, um Wägefehler zu vermeiden [1]). Aus den Versuchen geht hervor, dass

[1]) Stahl und Eisen 14, 591 (1894).

man constante Resultate erhält, wenn man das Rohr vor dem Wägen tüchtig anhaucht und alsdann mit einem Waschleder sorgfältig abreibt. Falls Temperaturunterschiede im Arbeitszimmer und im Wägezimmer herrschen, muss das Rohr im Wägezimmer so lange liegen, bis dasselbe dessen Temperatur angenommen hat, wonach man durch rasches Umdrehen des Glashahns den Ausgleich zwischen dem inneren und äusseren Luftdruck herstellt und dann wägt. Wurde das Rohr nämlich bei einer bestimmten Temperatur geschlossen und tarirt, später aber bei einer höheren Temperatur geschlossen und zurückgewogen, so beträgt die hieraus sich ergebende Gewichtsabnahme für ein Gesammtgewicht von ca. 50 g ungefähr 0,1 mg für jeden Grad Temperaturerhöhung.

Die obige Methode eignet sich zur Untersuchung aller durch das Säuregemisch zersetzbarer Eisensorten, also für alles schmiedbare Eisen, für gewöhnliches graues und weisses Roheisen und Ferromangan. Bei siliciumreichem Material wird die Verbrennung dadurch, dass die Kieselsäure die gröberen Theilchen einhüllt, sehr verzögert, weshalb möglichst feine Vertheilung der Probe erforderlich ist. Hochprocentiges Ferrosilicium kann auf diese Weise nicht vollständig verbrannt werden, ebenso wenig Ferrochrom mit hohem Chromgehalt und wolframhaltige Materialien.

Der Zusatz von Kupfersulfat zum Säuregemisch hat, wie oben erwähnt, die Wirkung, dass die Bildung von Kohlenwasserstoffen erheblich vermindert wird [vergl. Anmerk. 2) S. 529]. Corleis hat durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass bei jedem Stahl die Menge des als Kohlenwasserstoff auftretenden Kohlenstoffs ziemlich gleichmässig etwa 2 Proc. vom Gesammtkohlenstoff beträgt. Man kann deshalb bei der Betriebscontrole das Oxydationsrohr fortlassen, wodurch der Apparat bedeutend vereinfacht wird, und erhält ziemlich genaue Resultate, wenn man den gefundenen Kohlenstoffgehalt um 2 Proc. erhöht, oder besser dadurch, dass man die Einwage entsprechend vermehrt. Man würde daher, um jede Rechnung zu vermeiden, 2,7817 g (statt 2,7272) oder 5,5634 g (statt 5,4544) abwägen und für jedes Centigramm gefundener Kohlensäure 0,1 bezw. 0,05 Proc. Kohlenstoff rechnen. [Corleis giebt die höheren Einwagen zu 2,77 bezw. 5,54 g an; s. die Berechnung unten [1]).]

---

[1]) Die nicht corrigirte Zahl 2,7272 ergiebt sich zunächst aus folgender Rechnung: Es sei P die Einwage und Q die gefundene Kohlensäure in Gramm, so verhält sich:

$$\overset{CO_2}{11} : \overset{C}{3} = Q : x, \text{ woraus } x = \frac{3\,Q}{11} \text{ (Gramm Kohlenstoff in } P \text{ g Eisen);}$$

$$P : \frac{3\,Q}{11} = 100 : x, \text{ woraus } x = \frac{300\,Q}{11\,P} \text{ (Procentgehalt Kohlenstoff).}$$

Will man die Rechnung vereinfachen und den Procentgehalt dadurch finden, dass man das Kohlensäuregewicht mit 10 multiplicirt (was dasselbe

Lässt man das Verbrennungsrohr fort, so könnte der von v. Reis gemachte Einwand gelten, dass die in *d* vorgelegte concentrirte Schwefelsäure Kohlenwasserstoffe absorbirt. Die von Corleis ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen in solcher Schwefelsäure, welche drei Monate im Gebrauch gewesen war, ergaben, dass die Menge des absorbirten Kohlenstoffs eine äusserst geringe war, dennoch zieht dieser Chemiker es vor, beim Fortlassen des Kupferoxydrohres auch den Schwefelsäureapparat auszuschalten.

Das Verbrennungsrohr muss nach drei bis vier Operationen erneuert werden. Statt mit Kupferoxyd, kann dasselbe auch mit Platinasbest gefüllt werden.

Särnström ersetzt das Kupferoxydrohr durch ein Platinhaarröhrchen von 0,5 mm Lichtweite und 300 mm Länge, welches in der Mitte an der zu glühenden Stelle zu einer Schleife von etwa 25 mm Durchmesser gebogen ist und an beiden Enden angelöthete Verbindungsstücke aus Messing trägt. Es muss jedoch bei dieser Anordnung durch einen starken Luftstrom für genügend Sauerstoff, namentlich während der stärksten Gasentwickelung, gesorgt werden.

Es mögen hier noch einige abgeänderte Formen des Lösungskolbens *b* erwähnt werden. Gerstner[1]) benutzt die aus Fig. 50 leicht zu verstehende, von Rheindorf angegebene Form des Kühlers. Letzterer befindet sich ausserhalb des nur mit Einschliff und Wasserabdichtung versehenen Kolbens, und wird unverrückbar im Stativ festgeklemmt. Durch diese Anordnung wird erreicht, dass der Kolben durch einfaches Wegziehen nach unten bequemer aus- und eingeschaltet werden kann. Der Kolben selbst wird, da er keine angeschmolzenen Theile besitzt, viel billiger. Der Umstand, dass die Schliffstelle hier nicht, wie bei der Corleis'schen Construction, gekühlt wird, soll nach

ist, wie für jedes Centigramm Kohlensäure 0,1 Proc. Kohlenstoff zu rechnen), so ergiebt sich die zu nehmende Einwage aus der Gleichung:

$$\frac{300\,Q}{11\,P} = 10\,Q, \text{ woraus } P = \frac{30}{11} = 2{,}7272.$$

Unterlässt man das Glühen, so erhält man nach Corleis den richtigen Procentgehalt an Kohlenstoff dadurch, dass man den gefundenen Procentgehalt um 2 Proc. erhöht. Wenn man diese Correctur nicht aus dem gefundenen Procentgehalte berechnen, sondern die Einwage von vornherein so nehmen will, dass der corrigirte Procentgehalt durch Multiplication des Kohlensäuregewichtes mit 10 erhalten wird, so berechnet man die zu nehmende höhere Einwage P' in folgender Weise, wenn Q' das Gewicht der dabei gefundenen Kohlensäure bedeutet:

Es verhält sich $\frac{Q}{P} = \frac{Q'}{P'}$. Es wird verlangt, dass $10\,Q'$ gleich sein soll $10\,Q$ plus 2 Proc. von $10\,Q$, dass also $10\,Q' = 10{,}2\,Q$, oder $Q' = 1{,}02\,Q$. Setzt man diesen Werth für Q' in die vorstehende Proportion ein, so ergiebt sich $\frac{Q}{P} = \frac{1{,}02\,Q}{P'}$, woraus $P' = 1{,}02\,P$. Man muss also $P' = 2{,}7817$ g nehmen

[1]) Stahl und Eisen **14**, 590 (1894).

Gerstner weder für die Dichtigkeit, noch für die Haltbarkeit des Kolbens von Nachtheil sein.

Um die Vorzüge des Gerstner'schen Kühlers mit denen des Corleis'schen zu vereinigen, hat Wüst[1]) einen modificirten Apparat construirt, auf welchen hier nur verwiesen werden soll. Sämmtliche Apparate sind von Rob. Müller in Essen a. d. Ruhr zu beziehen.

Fig. 50.

2. Chlorverfahren. Eisensorten, welche, wie Ferrochrom oder Ferrosilicium, durch das oben angegebene Säuregemisch nicht zerlegbar sind, müssen im Chlorstrom erhitzt werden, wobei das Eisen und die übrigen Bestandtheile als Chloride sich verflüchtigen, während der Kohlenstoff zurückbleibt; dieser wird alsdann nach der vorstehend beschriebenen Methode in einem einfachen Apparate zu Kohlensäure oxydirt. Die Zersetzung der Probe durch Chlorgas wird in dem von Ledebur angegebenen, in Fig. 51 (a. f. S.) abgebildeten Apparate vorgenommen.

Der Kolben *a* von 1,5 Liter Inhalt wird mit einem Gemisch von 190 g Braunstein und 280 g Kochsalz beschickt, *b* ist eine Waschflasche mit Wasser, *c* eine Glasschlange (oder eine beliebige Waschflasche) mit concentrirter Schwefelsäure, *d* ein mit wasserfreier Phosphorsäure gefülltes Rohr. Das im Verbrennungsofen liegende, schwer schmelzbare Rohr *ee*, in welchem die Zersetzung stattfindet, ist 16 mm weit, und sein umgebogenes Ende taucht in Schwefelsäure, um das Zurücktreten von Luft zu verhindern.

Man breitet die abgewogene Probe (0,5 g Chromeisen, 1 g Siliciumeisen) in sehr dünner Schicht in einem Porcellanschiffchen aus. Da Chromchlorid bei der zur Zersetzung anzuwendenden Temperatur nicht flüchtig ist, so ist besonders bei der Analyse von Ferrochrom die Herstellung einer grossen Oberfläche der Probe von Wichtigkeit, damit das gebildete Chromchlorid nicht einen Theil des Eisens der Einwirkung des Chlors entzieht. Nöthigenfalls vertheilt man die Probe auf zwei Schiffchen. Nachdem das Schiffchen in das Glasrohr eingeschoben ist, giesst man 350 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 2 Vol. Wasser) in den Kolben, stellt die Mischung durch Schütteln her, erwärmt den

---

[1]) Stahl und Eisen **15**, 389 (1895).

Fig. 51.

Kolben und lässt das Chlor anfangs ohne äussere Wärmezufuhr auf das Eisen einwirken. Wenn alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist[1]), zündet man die dem Ausgangsende des Rohres zunächst stehende Flamme an, nach und nach die anderen und erhitzt das Rohr bis zur beginnenden Rothgluth. Ist die Zersetzung beendet, was man daran erkennt, dass der Raum im Rohre oberhalb des Schiffchens an Stelle der rothen Dämpfe die Farbe des Chlorgases zeigt, so lässt man im Chlorstrom erkalten und zieht das Schiffchen aus dem Rohre.

Der Kohlenstoff muss vor der Behandlung mit dem oxydirenden Säuregemisch sorgfältig von Chlor und Chloriden befreit werden. War kein Chrom vorhanden, so erreicht man dieses durch Waschen mit kaltem Wasser im Becherglase. Um dagegen unlösliches Chromchlorid zu entfernen, muss letzteres zuerst durch Reduction löslich gemacht werden. Zu diesem Ende erhitzt man das Schiffchen mit seinem Inhalt in einem anderen Verbrennungsrohr in einem Strome von trockenem, sauerstofffreiem Wasserstoffgas, wodurch sich bei schwacher Rothgluth Chromchlorür bildet, von welchem nur eine geringe Menge erforderlich ist, um den Rest des Chromchlorids in Wasser löslich zu machen. Nach dem Erkalten in Wasserstoff bringt man daher den Inhalt des Schiffchens in ein Becherglas und löst die Chloride in kaltem Wasser.

Den ausgewaschenen Kohlenstoff spritzt man auf ein Asbestfilter (auf dessen sorgfältige Herstellung viel ankommt, um einerseits den Kohlenstoff vollständig zurückzuhalten, andererseits aber die Filtration nicht zu zeitraubend zu machen) und bringt Asbest und Kohlenstoff, eventuell sammt dem Glasröhrchen, wenn man in einem solchen filtrirt hat, in den Kolben des Apparates Fig. 52 (a. f. S.). Da hier mit einer viel concentrirteren Schwefelsäure gearbeitet wird als bei dem S. 529 beschriebenen Verfahren, so kann der Kühler fortfallen; derselbe wäre sogar unzweckmässig, weil das Herabfallen von Tropfen condensirten Wassers inmitten der siedenden concentrirten Schwefelsäure gefährliche Dampfexplosionen veranlassen würde. Zum Zurückhalten der geringen Menge verdampfenden Wassers genügt ein wenig concentrirte Schwefelsäure, welche sich in der durch Wasser kühl gehaltenen Schlange *c* befindet. Die Füllung der Röhren *e*, *f*, *g* und der Waschflasche *h* mit wasserfreier Phosphorsäure, Natronkalk etc.

---

[1]) Bei Versuchen, bei welchen es auf sehr scharfe Resultate ankommt, schaltet man nach Ledebur (loc. cit.) zwischen *c* und *d* ein in einem kleinen Verbrennungsofen liegendes, mit Holzkohle gefülltes, schwer schmelzbares Glasrohr ein, um etwa im Chlorstrome enthaltenen Sauerstoff oder Kohlensäure in Kohlenoxyd überzuführen. Ohne diese Vorrichtung erhielt Ledebur fast stets zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Das Rohr hat 15 mm Weite, 400 mm Länge und enthält auf eine Länge von 150 mm gut ausgeglühte, im Exsiccator aufbewahrte Holzkohlenstückchen zwischen zwei Asbestpfropfen, und ruht in einer Eisenrinne in einem Bett von Magnesia. Während des Versuches wird die Kohle zum hellen Glühen erhitzt.

und Schwefelsäure ist dieselbe wie beim Apparat Fig. 47, S. 530. Die Einrichtung des, einen halben Liter fassenden Kochkolbens b, sowie

Fig. 52.

die Verbindung des eingeschliffenen Hahntrichters mit *a* ist aus der Figur zu erkennen.

Ist der Apparat dicht (Prüfung wie S. 532), so wägt man die Röhren *f* und *g*, saugt während dieser Zeit Luft durch den Rest des Apparates und bringt alsdann die gewogenen Röhren an ihre Stelle. Das zur Oxydation dienende Säuregemisch besteht aus einer Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und $^1/_5$ Vol. Chromsäurelösung (6 Thle. Chromtrioxyd und 20 ccm Wasser). Um die Säure in den Kochkolben füllen zu können, erzeugt man zunächst durch Schliessen des Hahnes über dem Kolben *b* und Oeffnen des Ausflusshahnes an der Saugflasche eine Luftverdünnung.

Alsdann bringt man 60 bis 80 ccm der Säuremischung in den Hahntrichter und lässt sie vorsichtig in den Kolben fliessen, ohne Luft eintreten zu lassen. Man leitet nun die Oxydation durch schwaches Erhitzen so, dass zwei bis drei Gasblasen in der Secunde durch die Schwefelsäure in *c* gehen, und bringt, wenn die Gasentwickelung nach etwa einer Stunde nachlässt, die Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden. Darauf verbindet man die Flasche *a* mit dem Hahntrichter, schliesst den Hahn der Saugflasche, löscht die Flamme und öffnet den Hahn des Trichters am Kolben. Sobald keine Luft mehr in den Kolben eintritt, setzt man die Saugflasche wieder in Thätigkeit und saugt noch etwa 3 Liter Luft hindurch, wonach *f* und *g* gewogen werden.

In seiner vergleichenden Prüfung der verschiedenen Kohlenstoffbestimmungsmethoden (vergl. S. 529), macht Ledebur auf die Fehlerquellen, welche das Chlorverfahren in sich birgt, aufmerksam. Verluste können entstehen theils durch Verstaubung bei zu rascher Chlorirung, theils beim Filtriren des Kohlenstoffs, welcher leicht durchs Filter geht. Zu viel erhält man, wenn die Chlorirung zu früh unterbrochen wird. Beim Behandeln des Rückstandes nach der Chlorirung mit Wasser geben zurückgebliebene Chloride basische Salze, welche im Oxydationskolben Chlor und Salzsäure liefern.

Die directe Verbrennung des Eisens im Sauerstoff lieferte Ledebur bei graphithaltigem Eisen, selbst nach sechsstündigem Glühen unter Zumischung von Kupferoxyd, graphithaltige Rückstände.

3. Kupferammoniumchloridverfahren. Das vielfach angewandte Verfahren von Mc Creath, welches darin besteht, das Eisen mit Kupferammoniumchlorid zu zerlegen und den ausgeschiedenen Kohlenstoff getrennt zu verbrennen, giebt nach Ledebur bei richtiger Behandlung ziemlich gute Zahlen, nur bei Roheisen weichen dieselben etwas zu sehr ab. Zu hohe Zahlen werden erhalten, wenn das Kupferammoniumchlorid, wie es häufig der Fall ist, durch organische Stoffe verunreinigt ist. Die Ausführung geschieht in folgender Weise.

Man bemisst die Einwage so, dass die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs etwa 0,015 g beträgt, wägt also z. B. von Eisen mit 0,5 Proc. Kohlenstoff 3 g, von 1,5 procentigem 1 g ab, und übergiesst

die Probe in einem Kolben mit so viel einer ganz neutralen Lösung von Kupferammoniumchlorid (300 g Salz in 1 Liter Wasser), dass auf je 1 g Eisen 50 ccm Lösung kommen. Lässt man die Zersetzung in der Kälte vor sich gehen, so dauert dieselbe unter Umständen sechs Stunden und mehr; häufiges Schütteln, oder besser beständiges Bewegen der Lösung mittelst einer mechanischen Rührvorrichtung, befördert die Reaction. Einige beschleunigen dieselbe durch ganz schwaches Erwärmen, nachdem die Einwirkung zuerst eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen ist. Das ausgeschiedene metallische Kupfer bildet mit dem überschüssigen Kupferchlorid Chlorür und letzteres löst sich im Chlorammonium auf. Ungelöst bleiben neben dem Kohlenstoff die Verbindungen des Eisens mit Phosphor, Schwefel, Silicium. Nach vollständiger Lösung werden ausgeschiedene basische Salze durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht.

Man filtrirt auf einem Asbestfilter entweder im Glasröhrchen oder im Goochtiegel und verdünnt die ersten Theile des dunkel gefärbten Filtrats mit Wasser, um erkennen zu können, ob Kohlenstoff mit durchgelaufen ist. Das Auswaschen geschieht anfangs mit schwach salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaction.

Die Verbrennung kann in dem Fig. 52, S. 538 dargestellten Apparate in der dort angegebenen Weise erfolgen. In einigen Laboratorien zieht man die Verbrennung auf trockenem Wege im Sauerstoffstrome vor. In diesem Falle filtrirt man den Kohlenstoff zweckmässig in einem Goochtiegel, bringt den Asbest und Kohlenstoff in ein Platinschiffchen und dieses in ein Glas- oder Porcellanrohr. Ein Glasrohr hat den Vorzug, dass man den Gang der Verbrennung beobachten kann, ein Porcellanrohr ist haltbarer als ein Glasrohr. Das Rohr enthält am Austrittsende eine Silberspirale zum Zurückhalten von Chlor, welches sich nur schwierig vollständig auswaschen lässt, dahinter zwischen ausgeglühten Asbestpfropfen eine 12 bis 15 cm lange Schicht von ausgeglühtem Bleichromat, welches zur Bindung von schwefliger Säure (aus dem Schwefeleisen) dient, darauf eine 20 cm lange Schicht von ausgeglühtem Kupferoxyd, ebenfalls durch einen Asbestpfropfen begrenzt, und schliesslich das Platinschiffchen.

Anstatt das Chromat in das Rohr zu legen, begnügt man sich wohl auch damit, das mit dem Ausgangsende des Verbrennungsrohres verbundene Trockenrohr zur Absorption der schwefligen Säure einzurichten. Letzteres besteht dann aus einem mit Glasstopfen verschliessbaren U-Rohr, dessen einer, dem Verbrennungsrohre zugekehrter Schenkel Chromsäure, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt ist, und dessen anderer Schenkel wasserfreie Phosphorsäure, beide Substanzen oben und unten durch Glaswolle begrenzt, enthält. Im unteren Theile des Rohres befindet sich etwas Schwefel- oder Chromsäure,

welche die Geschwindigkeit des Gasstromes zu beobachten gestattet. An das U-Rohr schliessen sich die Wägeröhrchen *f* und *g*, Fig. 47, S. 530, welche in der dort angegebenen Weise mit stecknadelknopfgrossen Körnern von Natronkalk u. s. w. beschickt sind. Ein kleines, mit festem Aetzkali gefülltes Schutzrohr bildet das Ende des Apparates.

Der Sauerstoff wird vor Eintritt in das Verbrennungsrohr der Reihe nach durch concentrirte Kalilauge, concentrirte Schwefelsäure, festes Aetzkali und Chlorcalcium gereinigt.

Von dem im Verbrennungsofen liegenden Rohre werden zunächst, unter Durchleiten von Sauerstoff, die das Kupferoxyd etc. enthaltenden Theile zum Glühen gebracht, wonach man die Verbrennung des Kohlenstoffs bewirkt.

Colorimetrische Kohlenstoffbestimmung.

Das Princip dieser zuerst von Eggertz angegebenen Schnellmethode besteht darin, den braunen Farbenton einer Lösung des zu untersuchenden Eisens in Salpetersäure mit demjenigen einer Lösung zu vergleichen, welche mit Eisen von bekanntem Kohlenstoffgehalt erhalten wurde. Wie S. 528 erwähnt wurde, geht beim Auflösen des Eisens in heisser Salpetersäure nur der sogenannte Carbid-Kohlenstoff in Lösung, während Graphit ungelöst bleibt und der Härtungskohlenstoff sich als Kohlenwasserstoff verflüchtigt. Die Lösung erscheint um so dunkler gefärbt, je mehr Kohlenstoff in Lösung ist. Der Farbenvergleich erstreckt sich also nur auf den Gehalt an Carbidkohle, woraus sich von selbst ergiebt, dass die Methode zur Untersuchung graphithaltigen Eisens nicht geeignet ist. Was nun die Härtungskohle anlangt, so hat die Erfahrung gezeigt, dass deren Menge zu der Menge der Carbidkohle in allen schmiedbaren Eisen (Stahl), praktisch genommen, in einem festen Verhältniss steht, vorausgesetzt, dass die Abkühlung des Eisens oder des Stahls auf gewöhnliche Weise langsam vor sich gegangen ist. Der Zustand des Kohlenstoffs muss also in dem zum Vergleich dienenden Normalstahl derselbe sein wie in der zu untersuchenden Probe. Hat dagegen eine der beiden zu vergleichenden Eisensorten einen Process durchgemacht, durch welchen das natürliche Verhältniss der beiden Kohlenstoffformen geändert wurde, so sind die Proben nicht mit einander vergleichbar, da man ja nicht den Gehalt an Carbidkohle, sondern den Gesammtkohlenstoff (in diesem Falle den gebundenen) ermitteln will. Eine solche Veränderung tritt ein, wenn z. B. Stahl schnell abgekühlt, also gehärtet wird, wobei ein Theil der Carbidkohle sich in Härtungskohle umwandelt, und die Farbe der salpetersauren Lösung wird um so heller, je grösser der Härtegrad des Stahls ist. Charpy[1]) hat diese bekannte Thatsache durch eine Reihe systematisch angestellter Versuche bestätigt. Andererseits findet durch

---

[1]) Moniteur industriel, p. 186 (1894).

Ausglühen wieder eine Umwandlung der Härtungskohle in Carbidkohle statt. Die colorimetrische Probe ist daher unter den erwähnten Voraussetzungen, besonders als Betriebscontrole, anwendbar auf alle schmiedbaren Eisensorten, und nach Ledebur [1]) auch auf Eisensorten, welche nach verschiedenen Herstellungsverfahren erhalten wurden, z. B. Schweissstahl und Flussstahl, sofern die Abkühlungsverhältnisse dieselben waren. Da die Lösung die rein braune Farbe des gelösten Kohlenstoffs zeigen muss, so können reiche Chrom- und Nickelstahle wegen der grünen bezw. gelben Farbe der Lösung nicht colorimetrisch bestimmt werden. Aus demselben Grunde muss die zur Lösung zu benutzende Salpetersäure absolut chlorfrei sein, da die geringste Menge Eisenchlorid der Lösung eine deutliche Gelbfärbung ertheilt. Dagegen haben die übrigen im Eisen vorkommenden Metalle, sowie Schwefel, Phosphor und Silicium keinen störenden Einfluss.

Als Normalstahl benutzt man Stahlsorten, deren, auf gewichtsanalytischem Wege bestimmter Kohlenstoffgehalt annähernd derselbe ist, und zwar eher etwas höher als niedriger ist, wie der der Probe. Für harte Stahlsorten benutzt man als Normale Werkzeugstahl mit ca. 1 Proc. Kohlenstoff, für weniger harte 0,4 bis 0,6 proc. Stahl, für weiches Eisen benutzt man Flusseisen mit 0,15 bis 0,30 Proc. Gehalt.

0,1 g Normalstahl und 0,1 g der Probe werden in einem Probirröhrchen von 10 bis 15 mm Weite und 100 bis 120 mm Länge mit Salpetersäure von ca. 1,2 spec. Gewicht übergossen und die bedeckten Röhrchen zur Vermeidung der Ueberhitzung anfangs in kaltes Wasser gestellt. Obwohl ein Ueberschuss an Salpetersäure weniger schädlich ist als ein Mangel an Säure, so richtet man sich doch der besseren Uebereinstimmung halber nach folgenden Sätzen: für Proben mit weniger als 0,3 Kohlenstoff 2,5 ccm Säure, für 0,3 Proc. 3 ccm, für 0,5 Proc. 3,5 ccm, für 0,8 Proc. 4 ccm Säure, für reichere Sorten 5 bis 7 ccm. Fehlt jeder Anhalt, so setzt man 2,5 ccm Säure hinzu und allmählich mehr, je nachdem die dunkle Farbe der Lösung und die ausgeschiedenen Kohlenstoffflocken einen grösseren Gehalt vermuthen lassen. Ist die heftige Reaction beendet, so hängt man die Röhrchen in den durchlochten, mit Thermometer versehenen Deckel eines Wasserbades und erhitzt bei 80°, bis aller Kohlenstoff gelöst und keine Gasentwickelung mehr zu erkennen ist, was bei zeitweiligem Umschütteln der Röhrchen 1 bis $2^1/_2$ Stunden dauern kann. Im siedenden Wasserbade ist die Lösung in der Hälfte der angegebenen Zeit beendet [2]). Nach

---

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 72, 312 (1893). — [2]) Nach Ledebur lässt sich der Lösungsprocess vereinfachen und beschleunigen, indem man zum Lösen allgemein 5 ccm Salpetersäure (1,18 bis 1,2) benutzt und nach beendeter Reaction die von aussen abgetrockneten Probirröhrchen in ein auf 135° erhitztes Paraffinbad stellt, in welchem man sie fünf Minuten lang belässt. Die Temperatur des Bades darf dabei nicht unter 125° sinken.

erfolgter Lösung kühlt man die Röhrchen, vor Licht geschützt, in Wasser bis auf gewöhnliche Temperatur ab und spült den Inhalt in die Messröhren.

Letztere sind 12 bis 15 cm weite, mit Glasstopfen versehene, von unten ab in $^1/_{10}$ ccm getheilte Röhren von ca. 30 ccm Inhalt, deren innere Weite und Wandstärke bei allen genau dieselben sein müssen. Man verdünnt diejenige der beiden Lösungen, welche bei gleich gemachten Volumen die dunklere Farbe zeigt, mit Wasser so weit, bis die Farbentöne übereinstimmen. Damit die Farbe des Eisennitrats nicht störend wirkt, muss das kleinere der beiden Volumen wenigstens 8 ccm betragen. Um bei der Farbenvergleichung die seitliche Beleuchtung auszuschliessen, hängt man die beiden Röhrchen durch die Decke eines innen geschwärzten Holzkastens, welcher vorn und hinten offen ist. Die Höhe desselben beträgt 80 mm, die vordere Breite 26, die hintere 120 mm. Das Licht lässt man entweder direct oder von einem weissen Blatt Papier reflectirt durch den Kasten fallen.

Ist die Farbengleichheit erreicht, so enthält also 1 ccm beider Lösungen die gleiche Menge Kohlenstoff, und der gesuchte Procentgehalt ergiebt sich aus folgender Rechnung:

Bezeichnet v_n das Volumen der Normallöung und c den Kohlenstoffgehalt des Normalstahls in Procenten, v_p und x die entsprechenden Grössen für die Probe, so enthält, da beiderseitig 0,1 g eingewogen wurde, 1 ccm Normallösung $\frac{0,1\,c}{100\,v_n}$ g Kohlenstoff, und 1 ccm der Probelösung $\frac{0,1\,x}{100\,v_p}$. Aus der Gleichheit der beiden Zahlenwerthe folgt

$$x = \frac{c\ v_p}{v_n}.$$

Man kann den Werth $\frac{c}{v_n} = 0,1$ setzen, indem man v_n, das Volumen der Normallösung, gleich $10\,c$ macht. Da aber aus dem oben angeführten Grunde v_n nicht unter 8 ccm sein soll, so ist diese Vereinfachung der Rechnung nur dann gestattet, wenn c gleich oder grösser als 0,8 Proc. ist. Wäre also beispielsweise $c = 0,87$, so würde man $v_n = 8,7$ ccm setzen; alsdann ergiebt sich bei hergestellter Farbengleichheit ohne weiteres $x = 0,1\,v_p$.

Die beschriebene Methode lässt, in bezug auf Einfachheit der Apparate, nichts zu wünschen; jedoch ist man genöthigt, beim Herstellen der Farbengleichheit, durch Verdünnen der Lösung in dem einen Rohre, gewissermaassen sprungweise vorzugehen, und hat man den Punkt einmal überschritten, so ist dieselbe Operation in dem anderen Rohre von neuem vorzunehmen. Nun ist es aber bei derartigen optischen Methoden wünschenswerth, dass man sich dem Punkte der Farbengleichheit auf eine stetige Weise nähern kann, und dass man ferner die Möglichkeit hat, denselben nach beiden Seiten abwechselnd

zu überschreiten, um in kurzer Zeit eine Reihe von Schätzungen zu machen, aus welchen man das Mittel nehmen kann. Die genannten Bedingungen werden mit Hülfe der verschiedenen Colorimeter verwirklicht. Diese Instrumente sind so eingerichtet, dass man die Farbenintensitäten vergleichen kann, wie sie durch die Höhe, und nicht, wie oben, durch die Dicke der Flüssigkeitssäulen erzeugt werden, woraus ersichtlich ist, dass der Gehalt der Flüssigkeiten an färbender Substanz ein viel geringerer bezw. die Einwage eine viel kleinere sein kann. Die Gleichheit der Färbung wird in der Weise erreicht, dass man der einen Flüssigkeitsschicht eine bestimmte Höhe giebt und die Höhe der anderen Schicht durch theilweises Verdrängen der Flüssigkeit mittelst eines Glaskörpers bis zur Uebereinstimmung verändert. Alsdann werden die Höhen der beiden Schichten gemessen.

Die Rechnung, mittelst welcher sich aus den gemessenen Höhen der Schichten und dem bekannten Procentgehalt an Kohlenstoff der Normalprobe der Procentgehalt der zu untersuchenden Probe ergiebt, beruht auf der Voraussetzung, dass die Farbenintensität einer Lösung dieselbe bleibt, wenn man die Höhe der Schicht durch Vermehrung des Lösungsmittels vergrössert, mit anderen Worten, dass bei gleicher Farbenintensität die Concentrationen (d. h. die Gehalte an färbender Substanz in demselben Volumen, z. B. in 1 ccm) sich umgekehrt verhalten wie die Höhe der Schichten. Da man also hier mit Concentrationen rechnet, so ist es nicht nöthig, die gesammten Mengen der eingewogenen und gelösten Proben beim Vergleiche zu benutzen, und auf dieser Thatsache beruht die Construction der Instrumente, deren Beschreibung die Berechnung vorausgehen möge.

p sei der Procentgehalt des Normalstahls, x der der Probe; wägt man von jeder der beiden Substanzen P g ab und bringt die Lösungen der Probe auf dasselbe Volumen V, so enthält jeder Cubikcentimeter der beiden Lösungen $\frac{pP}{100\,V}$ bezw. $\frac{xP}{100\,V}$ g Kohlenstoff.

Bringt man nun von der Lösung der Probe ein beliebiges Volumen in ein enges Rohr und in ein zweites, gleich weites Rohr so viel von der Normallösung, dass die Schichten beim Hindurchsehen von oben nach unten gleiche Intensität zeigen, so verhalten sich nach der Voraussetzung die Concentrationen umgekehrt wie die Höhen der Schichten. Versteht man also unter Concentration den Gehalt an Kohlenstoff in 1 ccm der Lösungen, so besteht, wenn man mit h_p die Höhe der Normallösung und mit h_x die Höhe der Probelösung bezeichnet, die Proportion

$$\frac{pP}{100\,V} : \frac{xP}{100\,V} = h_x : h_p,$$

woraus sich ergiebt

$$x = p\,\frac{h_p}{h_x}.$$

Die Colorimeter gestatten nun, wie oben erwähnt, die Höhe einer der Schichten durch Verdrängung von Flüssigkeit zu verändern und besitzen eine Scala, an welcher die Höhen h_p und h_x abgelesen werden. Zwei von M'Millan zum Zwecke der Kohlenstoffbestimmung construirte Colorimeter sind in den Figuren 53 und 54 dargestellt [1]).

Der Apparat Fig. 53 besteht aus zwei mit gleicher Eintheilung versehenen engen Röhren *A* und *B*, von welchen die letztere durch ein in der Nähe des Bodens angeschmolzenes Röhrchen mit dem nicht eingetheilten Rohre in Verbindung steht. *A* dient zur Aufnahme der Probelösung, *B* zur Aufnahme der Normallösung. Das Niveau der letzteren lässt sich in *B* heben oder senken, je nachdem man den ∩-förmig gebildeten Verdrängungskörper aus Glas, *C*, in *F* senkt oder hebt. Die Stellung des Glaskörpers *C* kann nach erreichter Farbengleichheit mittelst einer Stellschraube im Gleitstück *D*, behufs Ablesung der Scala, fixirt werden. Das Doppelrohr *B F* wird, nach dem Anlehnen an das Holzgestell, durch den drehbaren Riegel *E* festgehalten. Den hellen Untergrund, gegen welchen die Farbe der Schichten beobachtet wird, bilden zwei pilzförmige, aus weissem Glase bestehende Stöpsel, welche man in die gefüllten Röhren *A* und *B* bis auf den Boden hinabgleiten lässt, und deren obere, ebene Fläche mit dem Nullpunkte der Eintheilung zusammenfällt.

Fig. 53.

Um den Apparat zu benutzen, löst man 0,01 g des Normalstahls und ebenso viel von der Probe in der entsprechenden Menge Salpetersäure auf, wie S. 542 beschrieben wurde, und bringt die Lösungen auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 10 ccm. Alsdann schwenkt man das Rohr *A* mit einigen Tropfen der Probelösung aus, füllt von der Probelösung so viel ein, dass der Glasstöpsel ohne Gefahr für das Rohr auf den Boden herabgleiten kann, und füllt dann mit derselben

[1]) Stahl und Eisen **14**, 1073 (1894).

Lösung bis zu einem beliebigen Theilstrich auf. In ähnlicher Weise wird das Rohr *BF* mit der Normallösung ausgeschwenkt und nach Einfüllung des Restes der Lösung der Stöpsel hineingebracht. Man setzt den Glaskörper *C* ein und verschiebt denselben, bis Farbengleichheit erzielt ist. Während der Beobachtung stellt man den Apparat so auf, dass die Glasröhren dem Fenster zugekehrt sind. Nach beendigter Operation stellt man den Glaskörper fest und liest die Höhen ab. Die Einstellung und Ablesung kann mehrmals wiederholt werden, um einen Mittelwerth aus den Beobachtungen abzuleiten. Die Berechnung geschieht wie oben angegeben.

Der in Fig. 54 abgebildete Apparat gestattet, die Höhe der Flüssigkeitsschicht in beiden Messröhren zu verändern, um, vor der vergleichenden Beobachtung, in einer der Röhren einen passenden Farbenton herzustellen, zu welchem Zwecke beide Röhren mit Verdrängungsröhren versehen sind.

Fig. 54.

Die Messröhren *AA*, welche oben beckenförmig erweitert sind, befinden sich, von einer Brücke getragen, in einem innen geschwärzten Holzkasten, durch dessen mit einem Spalt versehenen Boden das Licht von einem Reflector *L* in die Röhren tritt. Der Deckel des Kastens trägt zwei Leitstangen, an welchen sich die in zwei Ringen befestigten Verdrängungsröhren *BB* auf- und abschieben und durch die Stellschrauben *NN* feststellen lassen. In den die Leitstangen verbindendem Querstück *H* sind zwei beiderseitig offene Röhren *CC* befestigt, welche dazu dienen, das Gesichtsfeld zu begrenzen. Die Eintheilung befindet sich nicht auf den Röhren selbst, sondern ist in fester Stellung auf dem Deckel des Kastens zwischen den Verdrängungsröhren *BB* angebracht. Zwei Zeiger *MM*, welche an den Verdrängungsröhren verstellbar befestigt sind, werden, wenn die Böden der letzteren die Böden der Messröhren berühren, auf den Nullpunkt der Scala eingestellt und geben in jeder Stellung der Röhren *B* die Entfernung der festen von den beweglichen Röhrenböden, also die Höhe der Flüssigkeitsschichten an. Beobachtet man eine durch halbkugelförmige Flächen begrenzte

Flüssigkeitsschicht, so erblickt man kreisförmige, schwarze Schatten, welche die Schätzung des Farbentones stören. Um dieses zu verhindern, tauchen die Böden der Messröhren in Wasser ein; die engen Theile der Verdrängungsröhren sind mit Wasser angefüllt, welches durch ein Deckglas *D* bedeckt ist.

Zur Ausführung des Versuches bringt man die Lösungen in die Messröhren, setzt den Deckel auf den Kasten und bringt durch Senken der Verdrängungsröhren deren Böden mit den festen Böden in Berührung. Dabei wird die gefärbte Flüssigkeit in die Becken gehoben, und wenn man von oben in die Röhren hineinblickt, bemerkt man nur weisse Scheiben. In dieser Stellung stellt man die Zeiger *MM* auf den Nullpunkt der Theilung ein, hebt eine der Röhren *B* so weit, bis man einen passend erscheinenden Farbenton erlangt hat, und hebt alsdann die andere Röhre *B*, bis die Farbengleichheit erreicht ist.

Kohlenstoffbestimmung im Eisen durch das Zeichnungsverfahren.

Diese von Peipers[1]) angegebene Methode hat viel Aehnlichkeit mit der Untersuchung einer Goldlegirung auf dem Probirstein. Sie besteht im Princip darin, mit dem zu untersuchenden Eisen sowie mit Normaleisensorten von bekanntem Kohlenstoffgehalt Striche auf Porcellan zu machen und nach Weglösen des Eisens die Stärken der zurückgebliebenen, hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehenden Striche zu vergleichen, um daraus den Gehalt an Kohlenstoff annähernd zu bestimmen.

Zur Ausführung des Verfahrens sind erforderlich: einige Täfelchen aus unglasirtem Porcellan, eine in einer flachen Glasschale befindliche etwa 12,5 procentige Lösung von Kupferchloridchlorammonium und eine Anzahl Normalstäbe mit den genau bestimmten Kohlenstoffgehalten von 0,05, 0,1, 0,15 etc. Proc. Man bildet durch Reiben mit Ecken oder Kanten des zu untersuchenden Eisen- oder Stahlstücks in der Mitte der Porcellantafel eine schattirte Fläche von 10 bis 15 mm Breite.

Fig. 55.

Fig. 56.

Zu beiden Seiten derselben schattirt man mit zwei Normalstäben, von vermuthlich höherem und niederem Kohlenstoffgehalt, Flächen von derselben Grösse, und von so dunkelem Farbenton, dass die drei Schattirungen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1895, S. 321, 466.

einander zum Verwechseln ähnlich aussehen, Fig. 55 (a. v. S.). Darauf legt man die Tafel, mit den Zeichnungen nach unten, in die Kupferlösung, in der Weise, dass der obere Theil der Schattirungen nicht benetzt wird, Fig. 56 (a. v. S.), und spült nach einigen Minuten die Platte vorsichtig mit etwas Wasser ab. Der Eisenglanz ist verschwunden, und eine den Kohlenstoffgehalten entsprechende, mehr oder weniger dunkle Kohlenzeichnung ist geblieben, Fig. 57, aus deren Vergleich man den Gehalt der Probe an Kohlenstoff ableitet.

Fig. 57.

C - Gehalt
0,15 2 0,3

Die Methode, welche natürlich nur Anspruch auf eine annähernde Genauigkeit macht, und auch eine gewisse Uebung erfordert, eignet sich wegen ihrer ausserordentlichen Einfachheit und Schnelligkeit für die Controle der Martin-, Bessemer- und Flussstahlfabrikation. Sie besitzt vor der colorimetrischen Probe den Vorzug, dass sie den Gesammtgehalt an Carbid- und Härtungskohle angiebt, gleichgültig, ob das Eisen oder der Stahl langsam oder plötzlich abgekühlt wurde (vergl. S. 541). Man kann also auch den Kohlenstoff im gehärteten Stahl bestimmen, was nach der Eggertz'schen Methode nicht möglich ist (vergl. S. 541). Nur ist es nothwendig, mit solchem Stahl länger zu streichen, um das gleich dunkle Bild auf der Porcellanplatte zu erhalten, wie mit weichem Stahl von demselben Kohlenstoffgehalt.

Die zu erreichende Genauigkeit der Resultate hängt von der Fertigkeit ab, mit zwei ungleich harten Stahlproben gleich dunkle Schattirungen hervorzubringen, oder, im Sinne der Gewichtsanalyse, dieselben Mengen Probe aufzutragen. Man wird beispielsweise von einem Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt 0,1 Proc. beträgt, und dessen Zeichnung zwischen die der Normalen 0,1 und 0,2 aufgetragen wird, nicht leicht die doppelt so dunkle Schattirung erzeugen, so dass sein Kohlenstoffbild dem von 0,2 ähnlich würde; ein geringes Zuviel in der Schattirung des Probestahls würde dessen Kohlenstoffbild immer noch dem der Normale 0,1 ähnlich machen. Würde man dagegen die Zeichnung eines Stahles von 0,8 Proc., zwischen den Normalen 0,8 und 1,0, nur um ein Geringes dunkler machen, als die der Normale 0,8, so kann sich das Kohlenstoffbild schon in unsicherer Weise dem von 1,0 nähern, da die Farbenintensitäten der Kohlenstoffbilder der Normalen hier nicht im Verhältniss von 1 : 2 differiren, wie oben.

Gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs nach Hempel.

Diese Methode besteht darin, das Eisen in einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure zu lösen, das ganze Volumen der

entwickelten Gase in einer Gasbürette über Quecksilber zu messen, die Kohlensäure durch Absorption zu entfernen und das übrig bleibende Gasvolumen aufs neue zu messen; aus der gefundenen Differenz wird die Menge der Kohlensäure bezw. des Kohlenstoffs berechnet. Grundbedingung bei diesem Verfahren ist, die Bildung von Kohlenwasserstoffen gänzlich auszuschliessen, weil eine nachträgliche Verbrennung derselben wie bei den gewichtsanalytischen Methoden, hier nicht ausführbar wäre. Hempel hat nun gefunden, dass es bei Gegenwart von Quecksilber möglich ist, Eisen ohne Verlust an Kohlenstoff in der Form von Kohlenwasserstoffen sofort in Chromsäure und Schwefelsäure zu lösen. Die Auflösung des Eisens geschieht im luftleer gemachten Kolben, damit durch den Druck der entwickelten Gase (Kohlensäure und Sauerstoff) der Kolben nicht der Gefahr des Zerspringens ausgesetzt wird; ausserdem geht das Sieden der stark sauren Lösung unter diesen Umständen leichter von statten.

Fig. 58 stellt die Gasbürette dar; in Fig. 60 steht der Entwickelungskolben *R* in Verbindung mit der Gasbürette II zum Aufsammeln des Gasgemisches. Fig. 61 stellt die Gasbürette in Verbindung mit der zur Absorption der Kohlensäure dienenden Gaspipette dar.

Es möge zunächst die Beschreibung der Gasbürette, Fig. 58, folgen, welche, ähnlich dem von Lunge construirten Gasvolumeter, S. 394, mit einer zur Correction des Gasvolumens auf Normaldruck und -temperatur dienenden Vorrichtung versehen ist. Die Bürette *A* ist in einem schweren eisernen Fuss befestigt und am oberen Ende mit dem Fig. 30 (S. 396) gezeichneten Glashahn mit doppelter, schräger Durchbohrung versehen. Die eine Durchbohrung ist mittelst Schlauchverbindung bei *a* mit einem Schenkel des Manometerrohres *F* verbunden, an dessen anderen Schenkel das Correctionsrohr *B* angeschmolzen ist. Zwischen *B* und *F* ist ein (vorläufig offenes) Capillarröhrchen *g* angeschmolzen. *A* und *B* sind von einem mit Wasser gefüllten Cylinder *C* umgeben.

Fig. 58.

Das untere Ende der Bürette steht mittelst eines Gummischlauches mit der Niveaukugel *G* in Verbindung. Die Verbindung kann durch einen Glas- oder Quetschhahn *n* unterbrochen werden.

Die Einstellung der Correctionsvorrichtung geschieht in folgender Weise. Da die Gase in feuchtem Zustande gemessen werden sollen, so muss auch die Luft im Correctionsrohr mit Wasserdampf gesättigt sein. Man saugt zu dem Ende etwas Wasser durch das Ansatzrohr *g* in das Correctionsrohr *B* und befeuchtet auch die innere Wandung

der Bürette A. Alsdann füllt man, durch Heben der Niveaukugel G, die Bürette mit Quecksilber und lässt von letzterem so viel durch $a\,l$ in das Manometerrohr treten, dass die Oberflächen etwa in der Mitte der Gefässe i und k im Gleichgewicht stehen.

Zum besseren Verständniss der nun folgenden Operationen diene Fig. 59, welche die Bürette A, das Manometer F und das Correctionsrohr B schematisch darstellt.

Man bringt das Quecksilber, welches im Manometer F bei i und k steht, entweder durch Verdünnen der Luft in A oder durch Zusammendrücken in B, bis an den Hahn bei a und dreht den Hahn so, dass er die Messröhre A gegen a absperrt, aber mit der Luft bei b in Verbindung setzt. Ein beliebiges, durch Quecksilber in A begrenztes Luftvolumen steht also unter den gerade herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen der Atmosphäre. Nachdem man dieses Volumen (z. B. m ccm) durch Rechnung auf 0° und 760 mm Druck reducirt hat, reducirt man es thatsächlich auf das berechnete Volumen dadurch, dass man b abschliesst (wobei a ebenfalls geschlossen bleibt) und durch Einfüllen von Quecksilber in A das Niveau bis zum berechneten Theilstrich q erhöht.

Fig. 59.

Nun nimmt aber später, bei den eigentlichen Messungen, das Gas den Raum in $a\,l$ bis zur Marke k ein, weshalb der Raum $a\,l\,k$ mit berücksichtigt werden muss.

Stellt man durch Drehen des Hahnes die Verbindung zwischen A und alk her, und sorgt dafür, dass das Quecksilber bei k stehen bleibt, so vertheilt sich die in A eingeschlossen gewesene Luft nun über einen grösseren Raum und steht somit nicht mehr unter dem berechneten Druck. Diesen Druck stellt man indess leicht wieder her, indem man durch Zugeben von Quecksilber in A das Volumen q um so viel verkleinert, als es durch Sinken des Quecksilbers in F vergrössert wurde, d. h., man muss das Volumen $a\,l\,k$ kennen, dasselbe von q abziehen und hat nun ein zwischen k und q' abgeschlossenes Luftvolumen, welches gleich dem durch Rechnung reducirten ursprünglichen Volumen m (letzteres von a ab gemessen) ist.

Bei dem vorhin erwähnten Herstellen der Verbindung gegen $a\,l\,k$ hin wird das Quecksilber nicht bei k stehen bleiben, sondern, da in A etwas Ueberdruck herrscht, unter die Marke k sinken. Um es dahin zurückzuführen, bläst man einfach bei g Luft in das Gefäss B und verschliesst g hermetisch.

Es steht nunmehr, wie an dem Gleichgewicht des bei *i* und *k* stehenden Quecksilbers zu erkennen ist, die Luft im Gefäss *B* und in der Messröhre *A* unter gleichen Druckverhältnissen, und da das Volumen in *A* gleich dem ist, welches die hier eingeschlossene Luft bei 0^0 und 760 mm einnehmen würde, so gilt dies auch für die in *B* eingeschlossene Luftmenge.

Hiermit ist der Apparat zum Gebrauch vorbereitet. Stellt man durch Oeffnen von *b* die in *A* eingeschlossene Luft wieder unter den Atmosphärendruck und setzt dann das Manometer *F* mit *A* in Verbindung, so wird das Quecksilber in *F* aus dem Gleichgewicht kommen. Bringt man aber jetzt durch *b* ein beliebiges Volumen von Luft oder eines anderen Gases in *A*, schliesst *b* und regelt nach hergestellter Verbindung zwischen *F* und *A* den Druck in *A* so, dass das Quecksilber in *F* im Gleichgewicht steht, so wird das eingeschlossene Gas denselben Raum einnehmen, den es bei 0^0 und 760 mm Barometerstand einnehmen würde, weil es unter demselben Druck steht wie die Luft in *B*, und letztere thatsächlich den Raum einnimmt, welchen sie bei 0^0 und 760 mm einnehmen würde.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass behufs Normirung des Apparates zunächst der Inhalt des Manometerrohres von *a* bis *k* (Fig. 58) zu ermitteln ist. Zu diesem Zwecke saugt man das Quecksilber im Manometerrohr bis *a*, schliesst bei *a* ab und öffnet die Bürette bei *b*. Dann wird die Quecksilbersäule in der Bürette mit Hülfe der Niveaukugel *G* bis zu einer beliebigen Höhe gehoben, der Hahn *n* geschlossen und das Volumen abgelesen. Alsdann schliesst man *b* und setzt die Bürette mit dem Manometer in Verbindung, wodurch das Quecksilber in *alk* zurückfällt und die Oberfläche desselben eine Stellung zwischen *l* und *k* einnimmt. Man hebt nun das Quecksilber in *A* so weit, bis dasjenige in *F* bei den Marken *i* und *k* einsteht, und liest das Volumen in *A* ab. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen ergiebt das Volumen der Röhre von *a* bis *k*; denn bei beiden Ablesungen hat die Luft in *A* unter dem Druck der Atmosphäre gestanden: bei der ersten, weil *b* geöffnet war, bei der zweiten, weil *g* geöffnet war und Gleichgewicht im Manometer herrschte.

Nach dem oben am Schema, Fig. 59, Erläuterten verfährt man nun zur Normirung des Apparates wie folgt. Das Quecksilber wird im Manometerrohr wieder bis *a* zurückgesaugt, an das Rohr *g* mittelst Drahtligatur ein Stück Kautschukschlauch befestigt, welches später durch einen Quetschhahn geschlossen werden kann, und der ganze Apparat mit geöffneten Röhren *g* und *b* in einem nach Norden gelegenen Raum, in welchem kein schneller Temperaturwechsel stattfindet, in der Nähe eines Thermometers und Barometers für zwei Stunden hingestellt, damit alle Theile des Apparates die Temperatur der Luft annehmen. Das Quecksilber in *A* steht bei einem beliebigen Theilstrich.

Darauf liest man das Volumen, die Temperatur und den Baro-

meterstand ab und führt die S. 550 angegebene Reductionsrechnung aus. Es sei z. B.

das gemessene Gasvolumen . . . 97 ccm $= V$
der Barometerstand . . . . 753,3 mm $= b$
die Temperatur . . . . 8,75° C. $= t$

die dieser Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes 8,4 mm $= e$, das gemesssene Rohrvolumen ak 1,8 ccm.

Alsdann ist nach der bekannten Reductionsformel und nach dem S. 550 Ausgeführten:

$$V_{0;\,760} = V \frac{b - e}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} - 1{,}8.$$

Im obigen Beispiele berechnet sich also das Volumen der eingeschlossenen Luft zu 92,1 — 1,8 = 90,3 ccm.

Dieses Volumen wird bei geschlossenem Rohr b und geöffnetem a mit Hülfe der Niveaukugel eingestellt, der Hahn n geschlossen und durch Einblasen bei g der nöthige Gegendruck in B erzeugt, um das Quecksilber bei i und k ins Gleichgewicht zu stellen, worauf man den Gummischlauch dicht vor dem Rohre g, welches capillarförmig ausgezogen ist, zuklemmt.

Es bleibt jetzt nur noch der Sicherheit wegen übrig, das Rohr g zuzuschmelzen. Nachdem man die Gummiverbindung bei a gelöst hat, taucht man das Correctionsrohr B so lange in eine Kältemischung, bis das Manometer anzeigt, dass der Druck im Rohre geringer ist als der Luftdruck, und schmelzt das Rohr durch Ausziehen vor der Lampe zu. Hempel giebt für diese Operation einen Kunstgriff an, vermittelst dessen man verhütet, dass das Rohr g an der Einschmelzstelle abspringt. Man überstreicht den hinteren Theil des Rohres und die Anschmelzstelle mit etwas Gypsbrei, der nach dem Erstarren einen trefflichen Schutz gegen zufällige Ueberhitzung bildet und nachträglich mit Wasser leicht entfernt werden kann.

Zum genauen Einstellen des Quecksilbers in A dient die im Fusse des Apparates angebrachte Schraube o. Handelt es sich darum, ein Gasvolumen in A genau einzustellen oder das Quecksilber im Manometer bei i und k genau ins Gleichgewicht zu setzen, so schliesst man, nachdem die Einstellung mit Hülfe der Niveaukugel annähernd geschehen ist, den Hahn n und bewirkt die feine Einstellung mittelst der Schraube o, deren Ende auf den im Fusse des Apparates liegenden Kautschukschlauch drückt. Letztere Art der Einstellung rührt von Pettersson her.

Der ca. 200 ccm fassende Auflösungskolben (Fig. 60) ist mit dem Kühler durch eine Schliffstelle verbunden, welche, wie aus der Zeichnung ersichtlich, durch aufgegossenes Wasser abgedichtet werden kann. In den unteren Theil des Ansatzrohres T, welches zum Einfüllen der Säuren dient, ist das mit Hahn versehene Rohr m eingeschliffen; der

Verschluss dieser Schliffstelle kann ebenfalls durch Flüssigkeit gesichert werden.

Die Verbrennung des Eisens und Ueberführung der entwickelten Gase in die Bürette geschieht in folgender Weise. Man bringt circa 0,5 g Eisen aus einem Wägeröhrchen in den Kolben und fügt ver-

Fig. 60.

mittelst einer mit Marke und ganz feiner Spitze versehenen Glasröhre ca. 2,3 g Quecksilber hinzu. Nachdem die Bürette bis an den Hahn D mit Quecksilber gefüllt ist, wird der Hahn sowohl gegen a als gegen b hin geschlossen und der Apparat wie in Fig. 60 zusammengesetzt. Die Schliffstelle am Kühler wird mit etwas Wasser und die im Ansatzrohre durch 30 ccm Chromsäurelösung (s. weiter unten) abgedichtet. Alsdann macht man den Kolben mittelst einer bei k angesetzten Wasserstrahlpumpe luftleer, schliesst den Hahn n und lässt durch vorsichtiges Heben des Rohres m die Chromsäure in den Kolben fliessen. Der Kühler wird in Thätigkeit gesetzt und der Inhalt des Kolbens durch eine ganz kleine Flamme zum Sieden erhitzt, welches 30 Minuten lang unterhalten wird. Danach führt man in der für die Chromsäure beschriebenen Weise 120 ccm Schwefelsäure (s. weiter unten) ein und setzt das Kochen noch 30 Minuten lang fort, wobei sich durch Ein-

wirkung der Schwefelsäure auf die Chromsäure bei gesteigerter Temperatur Sauerstoff entwickelt.

Die Verbindung des Kolbens mit der Bürette stellt man durch Oeffnen des Zweiwegehahnes erst dann her, wenn sich so viel Kohlensäure entwickelt hat, dass ein Uebertritt von Quecksilber aus der Bürette nicht mehr stattfinden kann, was gewöhnlich nach dem Zusatz der Schwefelsäure der Fall ist.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Flamme entfernt und durch Wasser, welches man aus *m* sehr vorsichtig eintreten lässt, alles Gas aus dem Kolben in die Bürette getrieben, wobei man ängstlich vermeidet, dass Wasser in die Bürette gelangt. Sollte das entwickelte Gas nicht ausreichen, die Bürette bis in den graduirten Theil

Fig. 61.

zu füllen, so lässt man nach Ablösung des Kühlers durch Senken der Niveaukugel noch so viel Luft in den Apparat treten, bis dieses der Fall ist.

Das Gesammtvolumen wird hierauf gemessen, indem man, wie S. 551 beschrieben wurde, Bürette und Manometer mit einander in Verbindung setzt und das Quecksilber im Manometer ins Gleichgewicht bringt.

Zur Absorption der Kohlensäure verbindet man die Bürette, wie in Fig. 61, durch ein capillares Rohr *c* mit der Gaspipette. Letztere enthält in dem cylindrischen Theile kurze Röllchen von Eisendrahtnetz, welche dazu dienen, der Kalilauge (33 procentige) eine grössere absorbirende Oberfläche zu geben. Ein einmaliges Ueberdrücken des Gasgemisches durch Heben des Quecksilbers bis zum Hahn *D* genügt, um alle Kohlensäure zu absorbiren. Nach dem Zurücksaugen in die Bürette wird der Gasrest gemessen. Die Differenz entspricht der entwickelten Kohlensäure.

Die Anwendbarkeit der Methode erstreckt sich auf alle Eisensorten, jedoch muss Spiegeleisen, weil es sich schlecht in der Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure löst, so fein gepulvert werden, dass es sich durch ein Sieb von 400 bis 500 Maschen pro Quadratcentimeter treiben lässt. Bei Stahl und grauem Roheisen genügen die gewöhnlichen Bohrspäne.

Die anzuwendenden Säuren empfiehlt Hempel sich selbst zu bereiten, und zwar die Chromsäure deshalb, weil die käufliche häufig durch das Paraffin der Glasstöpsel oder durch organischen Staub verunreinigt ist.

Man löst 300 g Kaliumdichromat unter Erwärmen in 500 ccm Wasser und versetzt mit 420 ccm concentrirter Schwefelsäure, lässt 12 Stunden stehen, giesst die klare Lösung vom auskrystallisirten Kaliumhydrosulfat ab und wäscht die Krystalle mit 10 bis 12 ccm Wasser nach.

Die Lösung wird hierauf auf 80 bis 90^0 erwärmt, mit 150 ccm concentrirter Schwefelsäure und so viel Wasser versetzt, dass die anfangs ausgeschiedenen rothen Flocken von Chromsäure sich wieder klar lösen, und bis zur Krystallhaut eingedampft. Nach 12 stündigem Stehen saugt man die Chromsäure auf einem Platinconus in einem Trichter scharf ab und dampft die Mutterlauge nochmals bis zur Krystallhaut vorsichtig ab, wodurch man eine zweite Krystallisation erhält. Durch zu starkes Erhitzen bildet sich unter Sauerstoffentwickelung Chromisulfat. Bei allen Operationen muss der Zutritt von Staub möglichst vermieden werden.

100 g der so dargestellten (etwas Schwefelsäure und Kaliumsulfat enthaltenden) Chromsäure werden in 300 g Wasser und 30 g Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,704, die, wie unten beschrieben, erhalten wird) gelöst. Das specifische Gewicht dieser Lösung soll 1,2 sein. Ist es höher, so enthält dieselbe zu viel Chromsäure, was zu unbequemer Sauerstoffentwickelung beim Lösen des Eisens Veranlassung giebt.

Zur Bereitung der Schwefelsäure mischt man 1000 ccm höchst concentrirte Säure (die jedoch nicht chemisch rein zu sein braucht) mit 500 ccm Wasser und 10 g Chromsäure.

Diese Mischung wird in einem grossen Kolben im Sandbade eine Stunde lang zum Kochen erhitzt. Nach Beseitigung der Flamme wird

eine Stunde lang Luft durchgeblasen, um etwa beim Erhitzen gebildete Kohlensäure zu entfernen. Die durch das Kochen concentrirte Säure muss nun wieder verdünnt werden; man misst nach dem Erkalten ihr specifisches Gewicht (wobei der Gehalt an Chromsäure unberücksichtigt bleibt) und verdünnt unter Gebrauch einer Tabelle so weit mit Wasser, dass das spec. Gewicht 1,704 bei 16° C. beträgt. Eine Schwankung von 1 bis 2 Proc. ist ohne Belang für die Analyse.

B. Bestimmung des Graphits und der Temperkohle.

Eine Trennung dieser beiden Kohlenstoffformen (vergl. S. 528) ist zur Zeit noch nicht möglich; sie bleiben, wenn sie zusammen in einer Eisensorte vorkommen, beim Lösen in heissen Säuren zurück. Die Temperkohle kommt aber nur nach langem Glühen gewisser kohlenstoffreicher Eisensorten, wie weisses Roheisen, vor, während Graphit ein wesentlicher Bestandtheil des grauen Roheisens ist. Ledebur hat in der S. 529 citirten Abhandlung (S. 308) die früher gebräuchlichen Methoden geprüft und als sicheres und vereinfachtes Verfahren folgendes aufgestellt. Man übergiesst je 1 g Roheisen (1 g dunkelgraues, 2 bis 3 g hellgraues oder geglühtes Weisseisen) in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 und kühlt den Kolben zur Vermeidung von Ueberhitzung während der ersten heftigen Einwirkung ab. Danach erhitzt man die Lösung mindestens eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade, oder bis nahe zum Sieden im Sandbade, und schüttelt dabei häufig um. Die mässig verdünnte Lösung wird durch ein Asbestfilter filtrirt (S. 540) und der Rückstand von Kohlenstoff, Kieselsäure etc. mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Rhodanreaction ausgewaschen. Die Verbrennung des Kohlenstoffs wird wie S. 538 mit Chromsäure, oder wie S. 540 im Sauerstoffstrome vorgenommen. Wendet man das letztere Verfahren an, so muss der Rückstand vorher bei 120 bis 130° getrocknet werden; ein Trocknen bei 100° ergiebt zu hohe Resultate.

C. Bestimmung der Carbidkohle.

Behandelt man, gemäss dem S. 528 Gesagten, Eisen mit verdünnter kalter Säure, so bleibt die Carbidkohle in Form von Eisencarbid, Fe_3C, neben etwa vorhandenem Graphit, zurück[1]). Man übergiesst in einem Kolben, durch welchen man zur Verdrängung der Luft einen schwachen Leuchtgasstrom streichen lässt, 1 bis 3 g des sehr fein zertheilten Eisens mit 30 bis 90 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 9 oder 1 : 10) und lässt die Säure, unter häufigem Umschütteln, so lange einwirken, bis unter dem Glasstabe kein Rückstand mehr

[1]) Müller, Stahl und Eisen 8, 292 (1888).

fühlbar ist, wozu mindestens zwei, häufig fünf bis sechs Tage erforderlich sind. Alsdann wäscht man den Rückstand auf dem Asbestfilter mit kaltem Wasser vollständig aus und verbrennt denselben, wie vorhin angegeben, mit Chromsäure oder in Sauerstoff. War das Eisen graphithaltig, so muss der Graphit in einer besonderen Probe bestimmt und von dem erhaltenen Graphit- und Carbidkohlenstoff abgezogen werden.

Die von Abel angewandte Methode zur Bestimmung der Carbidkohle in Stahl soll hier nur angedeutet werden. Die Einzelheiten, sowie zahlreiche Resultate, welche der Autor bei der Untersuchung von gehärtetem, ausgeglühtem, angelassenem und kalt gewalztem Stahl erhalten hat, befinden sich in Engineering S. 130, 150, 200 (1885). Zum Auflösen des Eisens benutzt Abel eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumdichromat, in welcher die Menge der Schwefelsäure gemäss den Gleichungen:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O,$$

$$Fe_2 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O,$$

so bemessen ist, dass keine freie Schwefelsäure, welche das sich abscheidende Eisencarbid zersetzen könnte, vorhanden ist. Das Eisen wird in einem gläsernen, mit durchlöchertem Boden versehenen Gefässe in den oberen Theil der Flüssigkeit eingehängt, und wenigstens 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur darin belassen. Nach dieser Zeit, in welcher der grösste Theil des nicht mit Kohlenstoff zu Carbid verbundenen Eisens sich gelöst hat, wird der Rückstand aus dem Glassieb auf den Boden des Lösungsgefässes gebracht und hier ebenfalls 24 Stunden lang der Wirkung der Säure ausgesetzt. Alsdann wird die Lösung auf ein Asbestfilter decantirt, wobei man von dem Rückstande so wenig wie möglich auf das Filter kommen lässt, und der Rückstand etwas mit kaltem Wasser gewaschen, welches durch dasselbe Filter gegossen wird. Nachdem man den Rückstand mit etwas frischer Chromsäurelösung übergossen und, unter häufigem Umschütteln, weitere 24 Stunden mit derselben in Berührung gelassen hat, wird auf ein zweites Filter decantirt und vollständig ausgewaschen. Man wäscht das Eisencarbid mit Alkohol und Aether, trocknet es im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht und verbrennt es im Sauerstoffstrom.

D. Bestimmung der Härtungskohle.

Diese Kohlenstoffform (vergl. S. 528) muss aus Mangel an einer genauen directen Methode als Differenz zwischen dem Gesammtkohlenstoff und der Summe von Graphit und Carbidkohle ermittelt werden.

Bestimmung der Schlacke im Eisen.

Eine zuverlässige Methode für diese, unter Umständen wichtige Untersuchung ist, trotz vieler Bemühungen von verschiedenen Seiten, bisher nicht gefunden worden. Um die Schlacke in ihrer Eigenschaft als Silicat von den übrigen, im elementaren Zustande vorhandenen Bestandtheilen des Eisens zu trennen, scheint von vornherein die Behandlung des Eisens im Chlorstrome oder mit schwachen Lösungsmitteln geeignet zu sein. Was die erstgenannte Zersetzungsmethode betrifft, welcher Fresenius[1]) bei der Analyse des Roheisens den Vorzug giebt, so ist dieselbe allgemein nur in den Fällen anwendbar, wo die Schlacke kein Eisen enthält. Ist dieses hingegen der Fall, wie z. B. bei der Schlacke des Schweisseisens, welche Eisenoxydul enthält, so wird die Schlacke stark angegriffen und es tritt, wie Barrows und Turner[2]) gezeigt haben, und wie es durch Ledebur[3]) bestätigt wurde, eine Umsetzung zwischen dem Eisenoxydul und dem Chlor nach folgendem Schema ein:

$$6\,Cl + 6\,FeO = 2\,Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6.$$

Es wird also ein Theil des in der Schlacke enthaltenen Eisenoxyduls als Chlorid verflüchtigt, während der Rest zu Oxyd oxydirt wird. Diese Zersetung tritt schon bei kaum sichtbarer Rothgluth ein; wird die Temperatur aber auf volle Rothgluth gesteigert, so verflüchtigt sich allmählich alles Eisen, ein Vorgang, welcher noch der Erklärung bedarf und den Ledebur bis dahin auf die Gegenwart von Chlorwasserstoff, welcher trotz der angewandten Reinigungsmittel im Chlorstrom zurückbleibt, zurückführen zu müssen glaubt.

Enthält das Eisen also eisenfreie oder ganz eisenarme Schlacken, worüber natürlich nur eine Analyse der bei der Herstellung des Eisens gebildeten Schlacke Auskunft geben kann, so bringt man 5 g des zerkleinerten Eisens in einem Porcellanschiffchen in eine Glasröhre (siehe bei Chrom), verdrängt die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure und leitet dann luftfreies Chlorgas hindurch, welches durch Ueberleiten über, in einer U-Röhre befindliche Braunsteinstückchen von Salzsäuregas, und durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure von Wasserdampf befreit ist. Das Glasrohr muss nach dem Ausgangsende zu so lang sein, dass alles Eisenchlorid sich darin absetzen kann; das überschüssige Chlor kann man in Kalkhydrat leiten. Bildet sich bei fortgesetztem Erhitzen kein Sublimat mehr, so lässt man erkalten und entfernt die, neben Schlacke und Kohlenstoff im Schiffchen zurückbleibenden löslichen Bestandtheile (Manganchlorür, Chlorcalcium, siehe unten) durch Auswaschen mit Wasser. Nach dem Trocknen verbrennt man den Kohlenstoff durch Glühen des Schiffchens im Sauerstoffstrome.

---

[1]) Quant. Anal., 6. Aufl., S. 450 (1877 bis 1887). — [2]) Transactions of the Chemical Society (1892). — [3]) Stahl und Eisen 15, 377 (1895).

Um etwa zurückbleibendes Eisenoxyd durch nochmalige Behandlung im Chlorstrom entfernen zu können, muss dasselbe vorher durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt werden. Nach der zweiten Behandlung mit Chlor zieht man wieder mit Wasser aus, glüht und wägt den Rückstand.

Das Gewicht desselben ohne weiteres als den Schlackengehalt zu betrachten, geht, wenn es auf grössere Genauigkeit ankommt, nicht an, weil die Schlacke durch das Chlor eine theilweise Zersetzung, unter Bildung von Chlorcalcium erlitten hat und letzteres ausgewaschen wurde. Fresenius empfiehlt daher, das Gewicht der unzersetzten Schlacke auf nachstehende Weise zu berechnen, wozu man einer Analyse der bei der Herstellung des Roheisens gebildeten Schlacke bedarf. Man bestimmt den Kieselsäuregehalt des erhaltenen Schlackenrückstandes und berechnet unter Zugrundlegung desselben, als des unveränderten Bestandtheiles, die Zusammensetzung der unveränderten Schlacke im Roheisen mit Hülfe der Schlackenanalyse.

Die Ermittelung des Gehaltes an eisenhaltiger Schlacke, z. B. im Schweisseisen, kann annähernd auf nassem Wege geschehen. Barrows und Turner[1]) bedienten sich zur Lösung des Eisens des Natriumkupferchlorids, bemerken aber dazu, dass diese Methode fernerer Bestätigung bedarf. Ledebur empfiehlt als annähernd richtige Resultate gebende Methode diejenige von Eggertz, welche darin besteht, dass man 2 bis 5 g des zerkleinerten Eisens zunächst mit der fünffachen Menge Jod und eben so viel Wasser, unter Abkühlen mit Eis und unter stetem Umrühren zersetzt. Die verdünnte Lösung wird filtrirt, der Rückstand zuerst durch Decantation mit ganz verdünnter Salzsäure, schliesslich auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und darauf in eine Platinschale gespritzt, in welcher man ihn auf Zusatz von concentrirter Natriumcarbonatlösung eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nachdem man die klare Lösung durch ein Filter abgegossen hat, kocht man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge (1 ccm concentrirte Lösung und 2 ccm Wasser) abermals eine Stunde, wäscht aus, filtrirt, entfernt den Kohlenstoff durch Glühen und wägt die Schlacken.

Die Behandlung mit Natriumcarbonat hat den Zweck, die aus dem Siliciumgehalt des Eisens stammende Kieselsäure zu entfernen. Bei Proben, in denen, wie im kohlenstoffarmen Schweisseisen, nur Spuren von Silicium vorkommen, kann diese Behandlung unterbleiben und der ausgewaschene, bei der Jodbehandlung erhaltene Rückstand sofort geglüht und gewogen werden.

---

[1]) Loc. cit.

Aluminium.

Qualitativer Nachweis.

Aus den Lösungen der Thonerde fällt Ammoniak einen weissen, sehr voluminösen, gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, welcher in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich ist. Die Löslichkeit, welche übrigens durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen aufgehoben wird, kommt bei dem qualitativen Nachweis nicht in betracht. In Mineralsäuren und Essigsäure ist der Niederschlag leicht löslich.

Kali-, Natronlauge oder Barytwasser fällen denselben Niederschlag, der sich aber im Ueberschuss dieser Reagentien leicht zu Aluminat löst:

$$Al_2(OH)_6 + 2\,KOH = Al_2(OH)_4(OK)_2 + 2\,H_2O.$$

Beim Kochen der Lösung wird die Thonerde nicht wieder gefällt (Unterschied von Chrom). Versetzt man indess die Lösung mit einem Ueberschuss von Chlorammonium, so entsteht der ursprüngliche Niederschlag schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen.

Vor der Benutzung von Kali- oder Natronlauge zur Prüfung auf Thonerde muss man sich stets durch Erhitzen mit Chlorammonium davon überzeugen, ob dieselben nicht schon (infolge längerer Berührung mit Glas) Thonerde enthalten, was in der Regel der Fall ist. Man benutzt daher nach dem Vorschlage von Beckmann zweckmässiger Barytwasser, welches leichter thonerdefrei zu erhalten ist.

Durch Sättigen einer alkalischen Thonerdelösung mit Schwefelwasserstoff fällt alles Aluminium als Hydroxyd aus.

Saure und neutrale Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, durch Schwefelammonium wohl, unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd und Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Natriumphosphat fällt aus neutralen Lösungen einen weissen, gallertartigen Niederschlag von Aluminiumphosphat, $AlPO_4 + 4\,H_2O$. Derselbe ist leicht löslich in Kali- und Natronlauge und wird aus diesen Lösungen durch Chlorammonium wieder ausgefällt. Das Aluminiumphosphat ist leicht löslich in Mineralsäuren, aber nicht, oder nur sehr wenig in Essigsäure (Unterschied von Aluminiumhydroxyd) (vergl. S. 568).

Aus einer salzsauren Lösung wird es daher durch überschüssig zugesetztes Natriumacetat wieder gefällt.

Aluminiumlösungen, welche annähernd mit Ammoniak neutralisirt sind, setzen sich auf Zusatz von Natriumacetat, unter Bildung von Aluminiumacetat um, welches in Lösung bleibt; kocht man die Lösung, so scheidet sich letzteres in Form von unlöslichem basischem Aluminiumacetat ab.

Nichtflüchtige organische Säuren, z. B. Weinsäure und Citronensäure, ferner Zucker, Glycerin etc. verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Aluminiums als Hydroxyd oder basisches Salz. Von diesen organischen Substanzen wirkt nur die Citronensäure störend bei der Fällung des Aluminiumphosphats.

Natriumthiosulfat fällt aus kochenden Lösungen der Aluminiumsalze das Aluminium vollständig als Hydroxyd aus, wobei die Thioschwefelsäure in Schwefel und schweflige Säure zerfällt:

$$Al_2Cl_6 + 3\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O = Al_2(OH)_6 + 6\,NaCl + 3\,S + 3\,SO_2.$$

Diese Reaction dient zur quantitativen Fällung des Aluminiums.

Die blaue Färbung, welche die Thonerde und ihre Verbindungen annehmen, wenn man sie auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, mit Kobaltnitrat befeuchtet und wieder glüht, ist nicht immer für die Anwesenheit von Thonerde in beliebigen Substanzen entscheidend. Sie ist es selbst dann nicht, wenn die Substanz zugleich unschmelzbar ist, weil die neutralen Phosphate der alkalischen Erden ähnliche Färbungen liefern. Schmilzt die Substanz vor dem Löthrohr, so ist zu beachten, dass gewisse Silicate, Phosphate und Borate mit Kobaltnitrat blaue Perlen geben. Andererseits deutet das Nichterscheinen der blauen Färbung bei ungeschmolzenen Massen nicht unbedingt auf Abwesenheit von Thonerde, weil die Gegenwart gewisser Metalloxyde die Färbung ändern oder aufheben kann.

Qualitative Trennung des Aluminiums.

Nachdem man die Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, durch letzteres Reagens abgeschieden hat, fällt Aluminium als Hydroxyd, wenn man das Filtrat mit Ammoniak alkalisch macht. Nach dem Versetzen mit Schwefelammonium befindet es sich in dem Gemisch der Sulfide von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt und Eisen. Durch Behandeln des Niederschlages mit einem kalten Gemisch von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure und 3 bis 5 Thln. Schwefelwasserstoffwasser gehen Thonerde, Zink, Mangan und Eisen in Lösung. Die Lösung wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit Salpetersäure, zur Oxydation des Eisens, erwärmt und auf Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei Eisen- und Aluminiumhydroxyd gefällt werden. Die salzsaure Lösung derselben

kocht man mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, oder besser mit Barytwasser (s. S. 560), filtrirt das Eisenhydroxyd ab und schlägt im Filtrate die Thonerde durch Kochen mit Chlorammonium nieder.

Nach G. Neumann[1]) kann man Aluminium neben Eisen und Chrom auf folgende Weise nachweisen. Man fällt die drei Oxyde mittelst Baryumcarbonat, kocht den Niederschlag mit Barytwasser, filtrirt und fällt aus dem angesäuerten Filtrat das Baryum mit Schwefelsäure aus. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung concentrirt man durch Eindampfen und überschichtet sie mit Ammoniak, wodurch bei Anwesenheit von Aluminium eine weisse Zone sich bildet.

Quantitative Bestimmung des Aluminiums.

Das Aluminium wird meist als Aluminiumoxyd gewogen, in einigen Fällen auch als Phosphat. Sieht man von den wenigen Fällen ab, in welchen das Oxyd durch directes Glühen von reinen Aluminiumsalzen mit leicht flüchtigen mineralischen oder mit organischen Säuren erhalten werden kann, so geht dem Glühen immer die Fällung als Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak voraus.

Bestimmung als Oxyd. Da organische Substanzen die Fällung beeinträchtigen (S. 561), so muss eine Lösung, welche dieselben enthält, zunächst verdampft werden. Der Rückstand wird entweder nach dem einfachen Glühen oder, wenn nöthig, nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter, in Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt.

Die Lösung wird, falls sie nicht viel überschüssige Säure enthält, um reichlich Ammoniumsalz zu bilden, mit einer ziemlichen Menge von Chlorammonium versetzt, zum Kochen erhitzt und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss gefällt. Durch Kochen verjagt man den grössten Theil des freien Ammoniaks und lässt den Niederschlag absitzen. Das Kochen darf jedoch nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst wieder Thonerde in Lösung gehen kann (s. weiter unten).

Das Waschen des Niederschlages mit heissem Wasser geschieht zunächst durch Decantation, zuletzt auf dem Filter und muss so lange fortgesetzt werden, bis alles Chlorammonium entfernt ist, weil dessen Gegenwart beim Glühen einen Verlust durch Verflüchtigung von Chloraluminium zur Folge haben würde. Die bekannte Schwierigkeit beim Waschen des Niederschlages lässt sich nach Penfold und Harper[2]) dadurch vermeiden, dass man statt des heissen Wassers eine heisse Lösung von Ammoniumnitrat, erhalten durch Neutralisiren von 2 ccm concentrirter Salpetersäure mit Ammoniak und Verdünnen auf 100 ccm, benutzt. Nachdem man den Niederschlag durch Absaugen möglichst getrocknet hat, schliesst man das Filter durch Zusammenfalten,

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 15, 53 (1894). — [2]) Crookes, Select Methods, S. 151 (1894).

trocknet im geschlossenen Platintiegel über einer Flamme und glüht zuletzt stark über dem Gebläse, da die letzten Spuren Wasser erst in der Weissgluth entfernt werden. Starkes Glühen ist auch besonders dann nöthig, wenn die Lösung Schwefelsäure enthielt, von welcher ein Theil, mit der Thonerde zu basischem Sulfat verbunden, mitfällt. Zieht man es vor, den Niederschlag in gewöhnlicher Weise zu trocknen, so muss sehr scharf getrocknet werden, weil sonst beim Glühen leicht Verlust durch Decrepitation entsteht. War die Fällung in Glasgefässen ausgeführt worden, so kann die Thonerde mit Kieselsäure verunreinigt sein. Letztere findet man, wenn man die geglühte Masse mit Kaliumhydrosulfat schmelzt und das gebildete Aluminiumsulfat mit Wasser auslaugt. Die Menge der Kieselsäure kann bestimmt und von der Gesammtmenge des Rückstandes abgezogen werden. Da man aber über die aus den Gefässen etwa aufgenommene Thonerde keinerlei Anhalt hat, so empfiehlt es sich, die Fällung in Platinschalen, eventuell in guten Porcellanschalen, vorzunehmen.

Ueber die Vorzüge, welche das Ammoniumsulfid gegenüber dem Ammoniak bei der Fällung der Thonerde haben soll, sind die Meinungen getheilt. Nach Malaguti und Durocher soll die Fällung in kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur vollständig sein, was Fuchs nicht bestätigen konnte [1]). Crookes [2]), De Koninck [3]) und Andere ziehen das Schwefelammonium dem Ammoniak vor. Eine Fällung bei gewöhnlicher Temperatur würde immerhin eine Fehlerquelle vermeiden, welche bei zu langem Kochen der salmiakhaltigen Lösung dadurch entstehen kann, dass ein Theil des Salmiaks sich dissociirt und die frei werdende Salzsäure wieder Thonerde in Lösung bringt.

Bezüglich des Einflusses, welchen die Gegenwart von freiem Ammoniak auf die Fällung der Thonerde hat, bestehen in der Literatur Widersprüche. Fresenius sagt in seiner Anleit. z. quant. Anal., 6. Aufl., I, S. 160 (1875), dass das Aluminiumhydroxyd in Ammoniak schwer löslich ist, dass aber die Löslichkeit desselben durch gleichzeitig anwesende Ammoniumsalze sehr gemindert wird, und er belegt diese Angabe in Bd. II, S. 807, indem er sagt, dass, wenn ausser dem Ammoniak noch eine genügende Menge Salmiak zur Lösung gesetzt wird, auch bei Ueberschuss des Fällungsmittels keine Thonerde in Lösung kommt, wie daraus zu ersehen, dass die Filtrate auch bei fortgesetztem Erhitzen und Abdampfen völlig klar bleiben.

In seiner Vorschrift zur Fällung der Thonerde empfiehlt Fresenius [4]) dagegen, zu der mit einer ziemlichen Menge von Salmiak versetzten Lösung Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzuzufügen und die Flüssigkeit im Sieden zu erhalten, bis das freie Ammoniak vollständig oder fast vollständig entwichen ist. Indem er dabei auf die

[1]) Fresenius, Anleit. z. quant. Anal., §. 75. — [2]) Select Methods, S. 150 (1894). — [3]) Traité de chim. anal. (1894). — [4]) Loc. cit. Bd. I, S. 242.

Möglichkeit einer Wiederauflösung der Thonerde, infolge der Zersetzung des Salmiaks hinweist, räth er allerdings an, sich des Lackmuspapiers zu bedienen, um die neutrale oder schwach alkalische Reaction der Lösung zu erkennen, sich also nicht durch den Geruch leiten zu lassen. Stellt man somit das Kochen ein, während die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt, so wird sicher keine Thonerde in Lösung gehen. Kocht man hingegen, wie es nach den Angaben von Blum, welcher auf diese Widersprüche[1]) aufmerksam gemacht hat, in der Praxis zu geschehen pflegt, so lange, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach nach Ammoniak riecht, so kann längst Salzsäure frei geworden und ein Theil der Thonerde wieder in Lösung gegangen sein, denn nach den Versuchen von Fittig[2]) reagirt eine anhaltend gekochte Salmiaklösung sauer, während die entweichenden Dämpfe alkalisch sind.

Blum verlässt nun die Vorschrift, das Ammoniak wegzukochen, ganz und verfährt in der Weise, dass er aus der stark sauren Lösung die Thonerde durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak vollständig fällt und alsdann noch einige Tropfen Ammoniak hinzufügt, um sicher zu sein, dass ein merklicher, aber nicht allzu starker Ueberschuss davon vorhanden sei, wonach kurz aufgekocht und filtrirt wird. Das Auswaschen mit heissem Wasser muss möglichst schnell geschehen, weil der Niederschlag sonst schleimig wird und leicht Thonerde mit dem Waschwasser ins Filtrat übergeht.

Lunge[3]) empfiehlt dasselbe Verfahren, welches noch den weiteren Vortheil hat, dass, wenn die Lösung Schwefelsäure enthielt, der Thonerdeniederschlag frei von Schwefelsäure (also von basischem Sulfat) ausfällt, und somit durch Glühen schneller auf Gewichtsconstanz zu bringen ist.

Die Fällung der Thonerde durch Natriumthiosulfat, die Abscheidung als basisches Acetat und die Bestimmung als Phosphat werden bei den speciellen Fällen angegeben werden.

Quantitative Trennung des Aluminiums.

Durch Fällen einer sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff lassen sich allgemein die Metalle der Kupfer- und Zinngruppe abscheiden. Diese Methode wird immer angewandt, wenn es sich darum handelt, die Thonerde von mehreren dieser Metalle zu trennen. Bei der Trennung von einzelnen Metallen können bequemere Methoden benutzt werden. So wird man beispielsweise Silber stets als Chlorid, Blei als Sulfat abscheiden. Wismuth kann als Oxychlorid getrennt werden. Auf elektrolytischem Wege lassen sich Kupfer und Blei in saurer Lösung abscheiden.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 29 (1888). — [2]) Ibid. 2, 349 (1863). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1889, S. 635.

Zinn wird, wenn es mit Aluminium in Legirungen vorkommt, am einfachsten durch Behandeln mit Salpetersäure als Zinnoxyd abgeschieden. Aus Lösungen kann Zinn durch Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat gefällt werden.

Trennung des Aluminiums von Zink.

1. Enthält die Lösung keine Sulfate, so versetzt man sie, nach dem Verdünnen und annähernden Neutralisiren mit Natriumcarbonat, mit einem Ueberschuss von in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat und lässt sie bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen. Den aus Aluminiumhydroxyd und dem Ueberschuss des Baryumcarbonats bestehenden Niederschlag wäscht man durch Decantiren und auf dem Filter mit kaltem Wasser aus, löst ihn in Salzsäure, entfernt den Baryt durch Zusatz von Schwefelsäure und fällt im Filtrate vom Baryumsulfat die Thonerde, wie beschrieben.

Im Filtrate vom Baryumcarbonat und der Thonerde kann man das Zink, nach Zusatz von Natriumacetat, mit Schwefelwasserstoff fällen.

2. Man versetzt die schwach saure, eventuell durch Natriumcarbonat fast neutralisirte Lösung der beiden Metalle mit einer genügenden Menge von Natriumacetatlösung, um sie in essigsaure Lösung umzuwandeln und kocht kurze Zeit, wodurch das Aluminium als basisches Acetat niederfällt. Der Niederschlag wird mit siedendem Wasser ausgewaschen und kann durch Glühen ohne weiteres in Aluminiumoxyd verwandelt werden. Bei sehr genauen Analysen löst man den Niederschlag in Salzsäure und wiederholt die Fällung.

Aus dem Filtrate wird das Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die Methode ist besonders zur gleichzeitigen Abscheidung von Eisen und Thonerde von Zink geeignet.

3. Die Acetatlösung (wie in 2. erhalten) wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure kalt mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Schwefelzink abfiltrirt und im Filtrate das Aluminium durch Ammoniak gefällt.

Trennung des Aluminiums von Mangan.

1. Die Trennung mittelst Baryumcarbonat wird genau so ausgeführt, wie oben bei der Trennung von Zink angegeben wurde. Im Filtrate vom Baryumcarbonat und der Thonerde scheidet man das Mangan durch Schwefelammonium aus (siehe Trennung des Baryums vom Mangan).

2. Die Abscheidung des Aluminiums als basisches Acetat geschieht in derselben Weise, wie die der Trennung des Aluminiums von Zink und wird meist angewandt, wenn es sich um Trennung von Thonerde und Eisenoxyd von Mangan handelt.

3. Wenn es sich um Trennung der Thonerde von geringen Mengen von Mangan handelt, so fügt man die fast neutralisirte Lösung allmählich zu einer in einer Platinschale zum Sieden erhitzten Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd, wobei die Thonerde sich als Alkalialuminat löst. Vor dem Filtriren muss die Lösung entsprechend verdünnt werden. Das Manganhydroxydul, welches sich an der Luft höher oxydirt, wird wie das Mangancarbonat behandelt (S. 361).

Das alkalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Da aber die durch Alkohol gereinigten Aetzalkalien häufig organische Substanzen enthalten, welche die vollständige Ausfällung der Thonerde verhindern, so empfiehlt es sich, das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat, vor der Fällung, mit etwas Kaliumchlorat zu kochen, um die organischen Substanzen zu zerstören.

Hat man kein thonerdefreies Alkali zur Verfügung, so muss man den Thonerdegehalt desselben bestimmen und in Rechnung ziehen. Die vorhin angeführte Arbeitsweise, welche darin besteht, die Lösung der zu trennenden Körper in die Lösung des Reagens zu giessen und die man als umgekehrte Fällung bezeichnet, ist bei den Trennungsmethoden zu empfehlen, bei welchen der eine Körper im Ueberschuss des Reagens löslich ist. Setzt man in der gewöhnlichen Weise das Reagens zu der sauren Lösung, so fällt nach erfolgter Neutralisation die Thonerde zunächst mit dem Mangan aus und muss durch den vermehrten Zusatz von Alkali wieder in Lösung gebracht werden. Die Wirkung des Lösungsmittels wird aber dadurch erschwert, dass der unlösliche Körper Theile des löslichen einschliesst. Verfährt man umgekehrt, so befindet sich der Niederschlag im Augenblick des Entstehens mit einem grossen Ueberschuss an Lösungsmittel in Berührung, und die Trennung muss eine vollkommenere sein.

4. Kleine Mengen von Mangan lassen sich auch in der Weise von Aluminium trennen, dass man die mit viel Chlorammonium versetzte Lösung in einem Kolben zum Kochen erhitzt, um die Luft auszutreiben, und dann mit Ammoniak schwach alkalisch macht. Das Sieden darf während der ganzen Operation nicht unterbrochen werden und wird bis zum Austreiben des überschüssigen Ammoniaks fortgesetzt (vergl. S. 562).

Trennung des Aluminiums von Nickel und Kobalt.

1. Durch Baryumcarbonat wie vom Mangan. Nachdem man das Gemenge von Thonerde und Baryumcarbonat abfiltrirt hat, sättigt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff und fügt Natriumacetat hinzu, wodurch Nickel und Kobalt als Sulfüre gefällt werden, welche nach S. 405 weiter zu behandeln sind.

2. Fällung der Thonerde als basisches Acetat nach S. 565 und des Nickels oder Kobalts im Filtrate als Sulfüre.

3. Man versetzt die heisse Lösung mit Chlorammonium, darauf mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, erwärmt einige Stunden und filtrirt die Thonerde ab. Letztere muss aber in Salzsäure gelöst und von neuem gefällt werden. Zum Filtrate fügt man Schwefelammonium, darauf Essigsäure und bestimmt Nickel und Kobalt nach den bei diesen Metallen angegebenen Verfahren.

4. Die Trennung des Kobalts von Aluminium kann auch nach der von Piñerúa (vergl. S. 416) angegebenen Methode geschehen, welche auf der Löslichkeit des Kobaltchlorids und der Unlöslichkeit des Aluminiumchlorids in mit Salzsäure gesättigtem Aether beruht.

Trennung des Aluminiums von Eisen.

1. Die Trennung lässt sich nach der S. 566, 3. beschriebenen Methode durch Alkalihydroxyd bewerkstelligen. Um einen leichter auswaschbaren Eisenniederschlag zu erhalten, reducirt man einen Theil des Eisenoxydsalzes durch etwas schweflige Säure oder Natriumsulfit. Das Eisen fällt alsdann als Ferriferrohydroxyd in Form eines schwarzen, körnigen Niederschlages aus; man wäscht denselben mit heissem Wasser, löst ihn, da er alkalihaltig ist, in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure und fällt das Eisen als Ferrihydroxyd mit Ammoniak.

2. Man neutralisirt die chlorwasserstoffsaure oder schwefelsaure Lösung der Oxyde annähernd mit Natriumcarbonat, fügt eine Lösung von Natriumthiosulfat hinzu, bis alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, versetzt alsdann mit einem Ueberschuss des Salzes und kocht so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Die mit Schwefel vermengte Thonerde (vergl. S. 561) wird gewaschen und geglüht. Im Filtrate fällt man, nach vorheriger Zersetzung des überschüssigen Thiosulfats mit Salzsäure und Oxydation mit Salpetersäure, das Eisen mit Ammoniak. Diese Trennung, welche sehr bequem ist, soll nach Fresenius nicht ganz zuverlässig sein. Es empfiehlt sich jedenfalls, das Filtrat von der Thonerde durch Eindampfen zu concentriren und die dabei sich ausscheidende Thonerde abzufiltriren.

3. Man kann auch beide Metalle in der Weise bestimmen, dass man zunächst die Summe der durch Ammoniakfällung erhaltenen Oxyde ermittelt. Den Glührückstand zerreibt man, wägt ihn in einem Porcellanschiffchen ab und glüht denselben in einer Glasröhre in einem Strome von gereinigtem und getrocknetem Wasserstoffgase, so lange sich noch Wasser bildet. Nachdem man im Wasserstoffstrome hat erkalten lassen, wägt man das Schiffchen sammt Inhalt zurück, berechnet aus dem Gewichtsverlust, welcher den Sauerstoff des Eisenoxyds angiebt, den Eisengehalt, und erfährt die Menge der Thonerde durch Differenz. Ist verhältnissmässig wenig Eisen vorhanden, so ist

es besser, das reducirte Eisen in ganz schwacher Salpetersäure (1 Thl. Säure in 30 bis 40 Thln. Wasser) zu lösen und die Lösung durch Ammoniak zu fällen.

4. Die Bestimmung des Eisens neben Aluminium wird in den meisten Fällen auf maassanalytischem Wege ausgeführt, namentlich dann, wenn relativ wenig Eisen vorhanden ist. Man kann entweder so verfahren, dass man den geglühten und gewogenen Niederschlag der beiden Oxyde mit Kaliumhydrosulfat schmelzt und in der reducirten Lösung der Schmelze das Eisen mit Permanganat titrirt, oder, falls genügend Material zur Verfügung steht, in der Weise, dass man die Lösung der Substanz in zwei Theile theilt, in dem einen Theil die Summe der beiden Oxyde durch Fällung ermittelt und in dem anderen, nach vorhergegangener Reduction, das Eisen titrirt.

5. Ueber die Abscheidung grosser Mengen von Eisen behufs Bestimmung sehr kleiner Mengen von Aluminium siehe das Aetherextractionsverfahren von Rothe S. 495.

Gooch und Havens[1]) bewirken die Trennung von Aluminium und Eisen mittelst Salzsäure und Aether in der Weise, dass sie die Chloride in einer Platinschale fast zur Trockne dampfen, den Rückstand in 15 ccm einer Mischung gleicher Theile starker Salzsäure und Aether lösen und das Ganze unter Abkühlung bei 15° mit Salzsäuregas sättigen. Danach werden noch 5 ccm Aether hinzugegeben, um eine vollständige Mischung herbeizuführen. Das wasserhaltige Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, $12\,H_2O$, scheidet sich krystallinisch ab, während das Eisenchlorid gelöst bleibt. Ist die Eisenmenge bedeutend, so scheidet sich eine grüne ölige Schicht von ätherischem Eisenchlorid ab, welche jedoch durch Hinzufügen von mehr Aether sich wieder mit der übrigen Lösung vermischt.

Man filtrirt das Aluminiumchlorid auf Asbest im Gooch-Tiegel, wäscht es mit einer mit Salzsäuregas vollkommen gesättigten Mischung von Aether und Salzsäure aus und trocknet dasselbe eine halbe Stunde bei 150°. Danach überschichtet man den Niederschlag mit 1 g reinem Quecksilberoxyd, erhitzt zuerst langsam und glüht schliesslich über dem Gebläse. Der Rückstand ist Al_2O_3. Man kann auch das ausgewaschene Chlorid in Wasser lösen und die Thonerde mit Ammoniak fällen.

6. Das S. 499 erwähnte Verfahren von Stead und Carnot, welches auf der Unlöslichkeit des Aluminiumphosphats und der Löslichkeit des Ferrophosphats in Essigsäure beruht, gestaltet sich, wenn es allein, ohne Benutzung des Rothe'schen, zur Trennung geringer Mengen von Aluminium von sehr grossen Mengen Eisen dienen soll, folgendermaassen. Man neutralisirt die salzsaure Lösung nahezu mit Ammoniak, erwärmt und fügt Natriumthiosulfat bis zur vollstän-

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 13, 435 (1897).

digen Entfärbung hinzu. Alsdann fügt man etwas Natriumphosphatlösung hinzu und darauf Natriumacetat, um die mineralsaure Lösung in eine essigsaure umzuwandeln. Nachdem man gekocht hat, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, filtrirt man den Niederschlag von Aluminiumphosphat ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und löst denselben in Salzsäure, worauf man die Fällung wiederholt. Das Aluminiumphosphat, $AlPO_4$, wird geglüht und gewogen. Die Reinigung des Niederschlages durch Lösen und Wiederfällen rührt von Carnot her, während Stead, wie S. 499 beschrieben, durch Aetznatron reinigt.

Nach Young[1]) ist Aluminiumphosphat in Essigsäure um so löslicher, je mehr Aluminiumoxyd und je mehr Essigsäure zugegen ist. Die Löslichkeit wird ferner begünstigt durch die Gegenwart von Ammoniumacetat und durch längeres Stehen nach dem Kochen. Man filtrirt daher am besten sofort nach dem Kochen ab.

7. Die S. 431 angegebene Trennung des Kobalts von Nickel durch Nitroso-β-naphtol lässt sich auch auf die Trennung des Eisens von Aluminium anwenden. Nach Meineke[2]) verfährt man in folgender Weise. Die Lösung muss das Eisen — wenigstens zum grössten Theil — als Oxyd enthalten, weil der aus Eisenoxydul sich bildende Niederschlag von Ferro-Nitrosonaphtol, obschon derselbe ebenso unlöslich ist, wie das Ferri-Nitrosonaphtol, sich schwerer auswaschen lässt als letzteres. Nitrate dürfen in der Lösung nicht vorhanden sein; eine eventuell vorzunehmende Oxydation muss daher mit Kaliumchlorat oder Bromwasser geschehen. Man neutralisirt die Lösung mit Ammoniumcarbonat, bis eben ein Niederschlag entsteht, den man durch einen Tropfen Salzsäure zum Verschwinden bringt. Das Reagens bereitet man durch Auflösen von je 1 g Nitrosonaphtol in 2 ccm Essigsäure von 50 Proc. in der Siedehitze und tröpfelt von demselben, unter fleissigem Umrühren, so viel zu der kalten Eisen-Aluminiumlösung, dass auf je 0,1 g Eisen mindestens 1 g des Salzes kommt. Die Fällung ist vollständig, wenn ein Tropfen der über dem Niederschlage stehenden Lösung mit Kobaltlösung einen braunrothen Niederschlag giebt. Die Anwendung von Wärme muss bei der Fällung vermieden werden, weil sich sonst aus der genau neutralisirten Flüssigkeit basische Eisen- und Aluminiumsalze ausscheiden können; ferner bleibt der in kalter Lösung erzeugte Niederschlag flockig, wodurch ein vollständigeres Auswaschen ermöglicht wird. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, lässt man ihn noch einige Zeit stehen, filtrirt und wäscht denselben mit kaltem Wasser so lange aus, bis eine Probe des Filtrats beim Verdunsten auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Glühen wird in der, von v. Knorre S. 432 angegebenen Weise vorgenommen.

[1]) The Analyst 15, 61, 83 (1890). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1888, S. 6, 260.

Aus dem Filtrate verjagt man den grossen Ueberschuss an freier Essigsäure und fällt das Aluminium durch Ammoniak. Hat man die letztere Fällung in der Wärme vorgenommen, so kommt es vor, dass das Filtrat sich beim Abkühlen trübt, und zwar dann, wenn dasselbe viel Nitrosonaphtol enthält. Durch Erwärmen des Filtrats wird man dann finden, dass dasselbe sich wieder klärt, so dass kein Verlust an Aluminium zu befürchten ist.

Die Methode wird auch von De Koninck[1]) empfohlen.

Die elektrolytische Trennung des Aluminiums von Eisen beruht auf der Zersetzung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze durch den Strom in der Kälte, wobei das Eisen abgeschieden wird, während das Aluminium, so lange Ammoniumoxalat in hinreichender Menge zugegen ist, in Lösung bleibt, anderenfalls aber durch das gebildete Ammoniumcarbonat zum Theil als Hydroxyd gefällt wird.

Man versetzt die wässerige, eventuell mit Ammoniak fast neutralisirte Lösung der Sulfate (Chloride sind weniger geeignet) mit Ammoniumoxalat im Ueberschusse, so dass die Gesammtmenge der Lösung 150 bis 175 ccm beträgt und löst, wenn nöthig unter Erwärmen, noch so viel festes Ammoniumoxalat darin auf, dass auf je 0,1 g der Metalle 2 bis 3 g des Salzes vorhanden sind. Die Temperatur kann zu Anfang der Zersetzung 40^0 betragen, da sie im Laufe der Elektrolyse weiter zurückgeht. Die Stromdichte soll 1 Amp. nicht übersteigen. Die Spannung beträgt 3 bis 3,8 Volt; unter diesen Bedingungen wird ca. 0,11 g Eisen, bei etwa 30^0 Badtemperatur, in vier bis fünf Stunden ausgefällt.

Um den Strom nicht länger, als zur Fällung des Eisens nöthig ist, einwirken zu lassen, prüft man zeitweilig einen mit einem Capillarrohr herausgenommenen Tropfen der Lösung gegen Rhodankalium und unterbricht die Operation, sobald die Lösung eisenfrei ist. Dauert die Einwirkung zu lange, so fällt, infolge der Bildung grösserer Mengen von Ammoniumcarbonat, Aluminiumhydroxyd aus, welches sich nicht immer durch Abreiben von der Eisenschicht entfernen lässt. Tritt die Bildung eines Aluminiumniederschlages ein, so fügt man nach und nach Oxalsäure zu der Lösung, bis der Niederschlag sich löst, muss aber dann wieder prüfen, ob kein Eisen in Lösung gegangen ist, und eventuell elektrolysiren, bis die letzten Mengen dieses Metalles reducirt sind (Classen).

Das Aluminium bestimmt man in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit, indem man letztere in einer Porcellanschale bis zur Entfernung des Ammoniaks erhitzt und den Niederschlag durch Glühen in Oxyd verwandelt.

---

[1]) Revue des Mines 9, 243 (1890).

Specielle Methoden.

Analyse des Natriumaluminats.

Lunge[1]) empfiehlt für technische Zwecke folgende, auf Titration beruhende Schnellmethode. Man löst etwa 20 g Substanz in Wasser, filtrirt den unlöslichen Rückstand ab, welcher geglüht und gewogen wird, und bringt die Lösung auf 1 Liter. 10 ccm derselben werden auf Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_5$-Normalsalzsäure bis zur Entfärbung titrirt. Die Flüssigkeit muss dabei ganz heiss sein, wodurch der Einfluss etwa vorhandener geringer Mengen von Kohlensäure verschwindend klein wird. Das Verschwinden der rothen Farbe tritt ein, sobald alles Alkali an Salzsäure gebunden ist und die Thonerde anfängt auszufallen. Hierdurch erhält man also das an Thonerde (bezw. Kieselsäure) gebundene Natrium.

Zu derselben Flüssigkeit setzt man einen Tropfen Methylorangelösung und titrirt weiter, bis die vorher gelbe Lösung bleibend roth geworden ist. Diese Titration muss bei einer Temperatur von 30 bis 37^0 vorgenommen werden, weil die Einwirkung der verdünnten Säure auf das in der Flüssigkeit schwebende oder colloidal gelöste Aluminiumhydroxyd in der Kälte äusserst langsam vor sich geht, wodurch die Endreaction unsicher wird. Aus dem Unterschied der verbrauchten Volumen Säure berechnet sich die Thonerde. 1 ccm $^1/_5$-Normalsäure entspricht 0,0062 g Na_2O und 0,0034 g Al_2O_3.

Enthält das Product Kieselsäure, so bleibt dieselbe beim Auflösen im Rückstande, da, wie Bayer[2]) bemerkt, eine Natriumaluminatlösung ebenso wenig im stande ist, mehr als Spuren von Kieselsäure gelöst zu halten, als eine Wasserglaslösung im stande ist, mehr als Spuren von Thonerde aufzunehmen.

Analyse des metallischen Aluminiums und seiner Legirungen.

Bei einer vollständigen Analyse des Handelsaluminiums sind zu berücksichtigen: Silicium, Eisen (als gewöhnlich vorkommende Beimengungen), ferner Kohlenstoff, Kupfer, Natrium, Calcium, Blei, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Schwefel, Titan.

Es ist zwar noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt, in welcher Weise die Natur und die Menge jeder dieser Beimengungen die Eigenschaften des Metalls beeinflussen. Die chemische Zusammensetzung giebt daher nicht den alleinigen Maassstab für die Güte des Metalls ab,

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 227, 293. — [2]) Chem.-Ztg. 14, 736 (1890).

welch' letztere ebenso sehr von der mechanischen Behandlung bedingt ist. Um so wichtiger ist es aber, durch möglichst genaue und umfassende Analysen die Kenntniss des Zusammenhanges zwischen der chemischen Natur und den physikalischen Eigenschaften des immer mehr an Bedeutung gewinnenden Metalls zu erweitern. Nach Moissan lassen die früher üblichen Analysenmethoden viel zu wünschen; eine Vereinfachung der Methode, welche auf Kosten der Genauigkeit des Resultates erlangt wird, ist zu verwerfen, und es ist beispielsweise unstatthaft, wie Balland [1]) vorschlägt, den beim Auflösen des Metalls in verdünnter Chlorwasserstoffsäure bleibenden Rückstand als aus Silicium, Kohle und Kupfer bestehend zu betrachten, da derselbe nach Moissan's Analysen [2]) ein Zehntel bis ein Viertel seines Gewichtes an Eisen enthalten kann, andererseits aber das Kupfer theilweise in Lösung geht. Das Verfahren von Moissan [3]) ist folgendes.

Von Wichtigkeit ist, zunächst festzustellen, ob das Aluminium Kupfer enthält oder nicht. Zu dem Ende löst man etwa 2 g Metall in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und lässt dieselbe, wenn der Niederschlag gering zu sein scheint, einige Stunden in gelinder Wärme stehen. Der Sulfidniederschlag wird qualitativ auf Kupfer etc. untersucht.

Analyse von kupferfreiem Aluminium.

Bestimmung des Siliciums. Moissan löst etwa 3 g Metall in verdünnter Chlorwasserstoffsäure [4]) (1 : 10) und schmelzt einen etwa bleibenden grauen Rückstand, welcher Silicium, Eisen, Aluminium und Kohle enthalten kann, mit etwas Natriumcarbonat im Platintiegel. Die Schmelze wird mit Salzsäure zersetzt, das Ganze zur Hauptlösung gefügt, letztere in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft und der Rückstand im Luftbade etwa 12 Stunden lang auf 125° erhitzt, so lange, bis er vollkommen weiss und pulverförmig geworden ist. Während des Trocknens rührt man häufig mit einem Platinspatel um und zerdrückt die krümelig gewordenen Theile mit einem Achatpistill.

Sobald ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab, über die Schale gehalten, die vollständige Entfernung der freien Salzsäure anzeigt, wird der Rückstand mit warmem Wasser, dem man möglichst wenig Salzsäure zusetzt, aufgenommen und das Ganze einige Minuten gekocht. Die abfiltrirte Kieselsäure wird geglüht und gewogen. Dieselbe ist

[1]) Compt. rend. **124**, 1311 (1897). — [2]) Ibid. **125**, 276 (1897). — [3]) Ibid. **121**, 851 (1895). — [4]) Die Lösung muss mit einem oxydirenden Säuregemisch (siehe die nachfolgenden Methoden anderer Autoren) vorgenommen werden, weil sonst das gebundene Silicium als Siliciumwasserstoff entweicht. Man kann das Vorhandensein von gebundenem, sich verflüchtigendem Silicium nachweisen, wenn man das mit Salzsäure entwickelte unreine Wasserstoffgas durch eine glühende, schwer schmelzbare Glasröhre streichen lässt, wobei der Siliciumwasserstoff sich, unter Abscheidung eines braunen Beschlages, an der Glaswand zersetzt. [Sibbers, Pharm. Ztg. **42**, 622 (1897).]

durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure auf einen Gehalt an Thonerde oder Eisenoxyd zu prüfen.

Bestimmung der Summe von Aluminium und Eisen. Die von der Kieselsäure befreite Lösung wird auf 500 ccm verdünnt. 25 ccm der Lösung, entsprechend 0,15 g Metall, werden kalt mit Ammoniak neutralisirt und mit frisch bereitetem Schwefelammonium versetzt. Man digerirt eine Stunde lang, filtrirt, wäscht und glüht den Niederschlag mit den S. 562 angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Das gefällte Schwefeleisen verwandelt sich beim Glühen in Oxyd, und die Wägung ergiebt somit die Summe von Aluminium- und Eisenoxyd.

Moissan wendet wegen der S. 563 beschriebenen Unsicherheit, die mit der Fällung der Thonerde durch Ammoniak verknüpft ist, die Fällung mit Schwefelammonium an.

Bestimmung des Eisens. 250 ccm der vorhin erhaltenen Lösung werden auf ca. 100 ccm concentrirt und die Trennung des Eisens von Aluminium durch Kaliumhydroxyd, welches frei von Kieselsäure sein muss, nach S. 567, 1. bewirkt. Da es sich nur um geringe Mengen Eisen handelt, so kann die dort anempfohlene partielle Reduction des Eisenoxyds unterbleiben, um so mehr, als das Eisen zum Theil als Oxydulsalz vorhanden sein wird.

Der in Salzsäure gelöste Niederschlag wird noch einmal mit Kalilauge behandelt, wieder in Salzsäure gelöst und endgültig mit Ammoniak gefällt. Aus dem geglühten und gewogenen Eisenoxyd berechnet man die in der vorhin erhaltenen Summe enthaltene Menge Eisenoxyd und findet das Aluminiumoxyd durch Differenz.

Bestimmung des Natriums. Das auf elektrometallurgischem Wege erhaltene Aluminium enthält variirende Mengen von Natrium, dessen Bestimmung von besonderer Wichtigkeit ist, da die Gegenwart dieses Metalls, nach Moissan, die Güte des Aluminiumbleches und die Haltbarkeit der daraus gebildeten Gefässe, wie Kochgeschirre, Feldflaschen etc. beeinträchtigt. Natriumhaltiges Aluminium wird schon durch kaltes Wasser auf die Dauer stark angegriffen [1]). Die Bestimmung des Natriums gründet sich auf die verschieden leichte Zersetzbarkeit der Nitrate von Aluminium und Natrium durch die Wärme (siehe auch unter Natrium).

Man übergiesst 5 g Aluminium, gleichgültig, ob dasselbe kupferhaltig ist oder nicht, in Form von Feilspänen oder Blech in einem mit Trichter bedeckten Erlenmeyer-Kolben mit Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. Da Aluminium, wie bekannt, durch Salpetersäure schwer angegriffen wird, so muss man die Lösung durch Erwärmen befördern, wobei aber Vorsicht am Platze ist, damit nicht bei eintretender heftiger Reaction Verluste entstehen. Nachdem man die Lösung in einer Platinschale zunächst auf dem

---

[1]) Compt. rend. **121**, 794 (1895).

Wasserbade concentrirt hat, bringt man den Rückstand im Sandbade oder über freier Flamme unter fortwährendem Rühren, und schliesslich unter Anwendung des Achatpistills, zur Trockne. Danach erhitzt man stärker, aber nicht über 310°, um das Natriumnitrat nicht zum Schmelzen zu bringen, und setzt das Erhitzen fort, bis keine, von der Zersetzung des Aluminiumnitrats herrührenden braunen Oxyde des Stickstoffs sich mehr entwickeln. Der Rückstand wird mit siedendem Wasser drei- bis viermal durch Decantation und Filtration gewaschen, wobei das erste Filtrat häufig beim Erkalten gallertartige Thonerde abscheidet. Man verdampft deshalb die gesammten Flüssigkeiten auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Trockne, nimmt wieder mit heissem Wasser auf und wiederholt das Eindampfen und Lösen dreimal, um sicher alle Thonerde unlöslich zu machen. Die von Thonerde befreite Lösung wird in einer Porcellanschale noch einmal zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung nun auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure verdampft. Nachdem man den Rückstand mit einer neuen Menge Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft hat, erhitzt man denselben auf 300°, um alle überschüssige Säure zu verjagen. Das rückständige Chlornatrium wird gelöst, mit Silbernitrat gefällt und aus dem gewogenen Chlorsilber das Natrium berechnet.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs führt Moissan nach der für die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Eisen von Boussingault angegebenen Methode aus, welche darin besteht, den Kohlenstoff durch Behandeln des Metalls mit Quecksilberchlorid abzuscheiden, das dabei mit abgeschiedene Quecksilberchlorür durch Glühen im Wasserstoff zu verjagen und den Kohlenstoff schliesslich im Sauerstoffstrome zu verbrennen.

Man rührt in einem Mörser 2 g des zu Bohr- oder Feilspänen zerkleinerten Metalls mit 10 bis 15 g gepulvertem Quecksilberchlorid, unter Zusatz von etwas Wasser zu einem dünnen Brei an, verdampft das Gemisch in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade und erhitzt es in einem Porcellanschiffchen in einem Strome von reinem Wasserstoff. Das Gas muss begreiflich vollständig frei von Sauerstoff sein, zu welchem Zwecke man es durch eine mit Platinasbest beschickte glühende Röhre leitet und durch Schwefelsäure trocknet. Nach erfolgter Verflüchtigung des Quecksilberchlorürs wird das Schiffchen mit dem rückständigen Kohlenstoff im Sauerstoffstrome geglüht und die gebildete Kohlensäure, wie bei Eisen (S. 540) angegeben, bestimmt.

Analyse von kupferhaltigem Aluminium.

(Auch von Legirungen.)

Die Bestimmung des Kupfers geschieht in der salpetersauren Lösung mittelst Elektrolyse. In der vom Kupfer befreiten Lösung bestimmt man Silicium etc. wie angegeben.

Man kann auch behufs Bestimmung der anderen Beimengungen das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abscheiden.

Einen Gehalt an Stickstoff weist Moissan[1]) dadurch nach, dass er das Metall in einer 10 procentigen, absolut reinen Kalilauge auflöst und das sich entwickelnde Wasserstoffgas in Nessler's Reagens einleitet, wobei eine Färbung und schliesslich ein mehr oder weniger reichlicher Niederschlag entsteht. Behufs quantitativer Bestimmung würde man das Gas in mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser leiten und die Menge des gebundenen Ammoniaks colorimetrisch mit Nessler's Reagens ermitteln.

Auf einen Stickstoffgehalt des Aluminiums wird Rücksicht zu nehmen sein, da, wie aus synthetischen Versuchen Moissan's, bei welchen er geschmolzenes Aluminium mit Stickstoff sättigte, hervorgeht, das so erhaltene Metall eine geringe Zugfestigkeit zeigt.

Otis Handy[2]) benutzt zum Lösen des Aluminiums ein Säuregemisch, bestehend aus 100 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42), 300 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,2) und 600 ccm 25 proc. Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des gesammten Siliciums erhitzt man 1 g Aluminium mit 30 ccm dieses Gemisches bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, nimmt mit Wasser auf und reinigt die abfiltrirte Kieselsäure durch Schmelzen mit Alkalicarbonat, wie mehrfach schon erwähnt wurde.

Das in graphitischer Form vorhandene Silicium bleibt zurück, wenn man eine andere Probe des Metalls wie vorhin löst, aber den aus Silicium und Kieselsäure bestehenden Rückstand auf Zusatz von einigen Cubikcentimetern Flusssäure und etwas Schwefelsäure im Platintiegel bis zur Verjagung der Schwefelsäure erhitzt. Der Siliciumrückstand wird geglüht und gewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen berechnet man den Gehalt an gebundenem Silicium. Weitere Bestimmungen der beiden Modificationen siehe S. 582.

Um den Eisengehalt zu ermitteln, löst man 1 g Metall wie bei den vorhergehenden Operationen, verdampft bis zur Rauchbildung, nimmt mit verdünnter Schwefelsäure auf, reducirt mit Zink und titrirt mit Permanganat.

Kupferbestimmung. Man löst 1 g Späne in 20 ccm 33 proc. Sodalösung, wäscht den Rückstand, zieht das Kupfer mit Salpetersäure aus und bestimmt es in beliebiger Weise, am besten elektrolytisch.

Der Aluminiumgehalt kann in einem 0,1 bis 0,2 g Metall enthaltenden aliquoten Theil des bei der Gesammtsiliciumbestimmung erhaltenen Filtrates ermittelt werden, indem man durch Fällung mit Ammoniak die Summe der Oxyde von Eisen und Aluminium bestimmt und den anderweitig ermittelten Eisengehalt in Abzug bringt.

---

[1]) Compt. rend. 119, 14 (1894). — [2]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 18, 766 (1896).

Phosphor, Schwefel und Arsen werden nach Jean[1]) durch Lösen von 10 g Metall in sehr verdünnter Salzsäure als Wasserstoffverbindungen verflüchtigt und durch Oxydation mit Bromwasser in dem Fig. 43, S. 518 abgebildeten Apparate in die entsprechenden Säuren übergeführt. Man bestimmt alsdann in einem Theile der erhaltenen Lösung die Schwefelsäure und in einem anderen Theile Arsen und Phosphor durch Abscheidung des Arsens mittelst Schwefelwasserstoff und Fällung der Phosphorsäure in dem von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate mit Molybdänlösung.

Technische Methode zur Analyse des Aluminiums und seiner Legirungen

nach Regelsberger[2]).

Die technische Untersuchung beschränkt sich in der Regel auf die Bestimmung des nie fehlenden Siliciums und Eisens und auf die directe Bestimmung des Aluminiums, welch letztere eine Controle dafür bietet, dass kein anderweitiger Bestandtheil in schädlicher Menge vorhanden ist. In bezug auf sein Verhalten gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel ist vorauszuschicken, dass Aluminium leicht löslich ist in Alkalilaugen, Salzsäure, Königswasser mit vorwiegender Salzsäure und verdünnter Flusssäure; es ist schwer löslich in Schwefelsäure, fast unlöslich in Salpetersäure (in der Kälte).

Beim Lösen in Kalilauge bleiben Eisen, Kupfer und einige andere Metalle zurück, Silicium geht in Lösung. Der Rückstand hält Alkali und Thonerde zurück. Will man denselben zur Analyse benutzen, so darf man ihn nicht zu lange auswaschen, weil sonst Eisen in Lösung geht, welches sich später als flockiges Hydroxyd abscheidet. Man löst ihn feucht in Schwefelsäure und scheidet das Kupfer elektrolytisch ab.

Beim Lösen in Salzsäure entweicht mit dem Wasserstoff Siliciumwasserstoff. Die Zerkleinerung der Probe für die Analyse geschieht am besten mittelst des Meissels auf untergelegtem Aluminiumblech, oder bei Blech mittelst der Scheere. Feilspäne nehmen immer Eisen von der Feile auf, welches sich durch den Magnet nicht vollständig entfernen lässt.

Bestimmung des Siliciums. Man übergiesst in einer geräumigen Platinschale 2 bis 4 g Schnitzel, zu welchen man die sechsfache Menge von reinem Kaliumhydroxyd gefügt hat, mit 50 ccm warmem Wasser, bedeckt die Schale mit einem Platindeckel und erwärmt erst, nachdem die erste stürmische Reaction sich gemässigt hat. Sobald alles gelöst ist, spritzt man den Deckel mit Salzsäure ab, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure und dampft, gegen Ende unter beständigem Umrühren,

---

[1]) Campredon, Guide pratique du chimiste métallurgiste. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1891, S. 360, 442, 473.

zur Trockne. Die geglühte und gewogene Kieselsäure ist mit Flusssäure auf Reinheit zu prüfen.

Bestimmung des Eisens. 3 g Metallschnitzel werden in einem Halbliterkolben mit 40- bis 50 proc. Kalilauge übergossen; nach erfolgter Lösung, welche gegen Ende durch Erwärmen beschleunigt wird, versetzt man unter starkem Schütteln mit 200 ccm reiner verdünnter Schwefelsäure von ca. 1,16 spec. Gewicht und kocht bis zur Klärung. Nach kurzem Abkühlen lässt sich das sämmtliche, als Oxydul vorhandene Eisen ohne weiteres mit Permanganat titriren.

Bestimmung des Aluminiums. 2 g Schnitzel werden mit 12 g Kali, aber mit mehr Wasser als bei der Siliciumbestimmung, gelöst, von der auf 200 ccm verdünnten Lösung 20 ccm mit etwa 20 g reinem Ammoniumnitrat gekocht und die gefällte Thonerde, welche auf diese Weise körniger ausfällt als durch Chlorammonium, gewaschen, geglüht und gewogen. Der Glührückstand enthält aber noch Alkali und Kieselsäure. Man zerreibt denselben zu feinem Pulver, glüht ihn nochmals und wägt zwei Proben des Pulvers ab. Aus der einen berechnet man nach dem Auskochen mit Wasser, Glühen und Wägen den Alkaligehalt, die andere wird mit Kaliumhydrosulfat, behufs Bestimmung der Kieselsäure geschmolzen, welch letztere beim Lösen der Schmelze zurückbleibt.

Eine Bestimmung des Aluminiums mittelst Messung des durch Einwirkung von Kalilauge entwickelten Wasserstoffs ist ungenau, weil einerseits der Siliciumwasserstoff und andererseits der aus dem Eisen entwickelte Wasserstoff den Aluminiumgehalt zu hoch finden lassen würden.

Das saure Filtrat von der Siliciumbestimmung, sowie das alkalische von der Aluminiumbestimmung kann zur qualitativen Prüfung auf andere Metalle benutzt werden.

Die vorstehend beschriebene Methode zur Bestimmung des Siliciums kann als eine genaue bezeichnet werden; sie ist indess für die Bedürfnisse der Praxis oft noch zu zeitraubend. Regelsberger hat daher ein schneller zum Ziel führendes Verfahren ausgearbeitet, welches darin besteht, das Aluminium in stark salzsäurehaltigem Königswasser zu lösen, wobei kein Siliciumwasserstoff entwickelt wird, alsdann die Kieselsäure durch Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure unlöslich zu machen und schliesslich durch Behandeln der unreinen Kieselsäure mit Flusssäure den Siliciumgehalt aus der Gewichtsdifferenz zu berechnen.

Man löst 4 g Metallschnitzel in einer mit Uhrglas bedeckten tiefen Porcellanschale in 80 ccm Königswasser (30 ccm Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht und 70 ccm Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht), welches man nach und nach zusetzt, unter schliesslichem Erwärmen der Lösung. Zu der kochenden Flüssigkeit setzt man etwa 30 ccm concentrirte Schwefelsäure, worauf nach kurzer Zeit die Lösung heller wird und der Niederschlag sich zusammenballt. Wenn keine Säuredämpfe

mehr entweichen, giebt man — immer bei aufgelegtem Uhrglase — vorsichtig 150 bis 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt ab. Der gut ausgewaschene Rückstand wird direct im Platintiegel geglüht und dann gewogen. Darauf raucht man die Kieselsäure mit reiner Flusssäure, oder solcher, deren Glührückstand man ermittelt hat, ab, glüht und wägt wieder. Die Differenz ergiebt die Menge von reiner Kieselsäure. War der Rückstand bedeutend, so ist ein zweimaliges Behandeln mit Flusssäure rathsam.

Wenn der Rückstand nicht die rein rothe Farbe des Eisenoxyds hat, so ist derselbe mit Silicium vermengt. Das Aluminium enthielt in diesem Falle ausser chemisch gebundenem Silicium, welches bei dem Behandeln mit Königswasser sich zu Kieselsäure oxydirt hat, auch graphitisches Silicium, welches sich nicht oxydirt. Erhitzt man nun den Rückstand mit einem Gemenge von Flusssäure und etwas concentrirter Salpetersäure, so wird auch dieses Silicium unter Entwickelung von rothen Dämpfen oxydirt und verflüchtigt. Man erfährt alsdann durch nochmaliges Glühen und Wägen den Gehalt des Aluminiums an nicht gebundenem Silicium. Der Tiegelrückstand ist Eisenoxyd.

Analyse des Ferroaluminiums.

(Aluminiumeisen, Stahlaluminium) nach Regelsberger (S. 576).

Bestimmung des Aluminiums. Zur Trennung des Eisens vom Aluminium verwandelt man das Eisen in Kaliumferrocyanür, aus welcher Verbindung es nicht abgeschieden wird, wenn man die das Ferrocyanür und die Thonerde enthaltende alkalische Lösung durch Ammoniumnitrat zersetzt.

Man zerkleinert die Legirung in einem grossen Diamantmörser zu grobem Pulver, löst 5 g in einer Porcellanschale in verdünnter Schwefelsäure und verdampft die Lösung, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Will man die Kieselsäure bestimmen, so filtrirt man sie ab (s. S. 579), wenn nicht, so bringt man die Lösung direct auf 300 ccm und filtrirt durch ein trockenes Filter 100 ccm ab. Nachdem man die Lösung mit Natriumhydrosulfit oder mit Eisendraht reducirt hat, neutralisirt man sie nahezu mit Natriumcarbonat und giesst sie in eine kochende Mischung von 50 ccm reiner Kalilauge (aus 10 g Kaliumhydroxyd bereitet) und 40 ccm reiner Cyankaliumlösung (enthaltend 8 g Cyankalium). Hatte man Eisendraht zur Reduction benutzt, so muss die Menge von Cyankalium entsprechend vermehrt werden. War die Reduction nicht vollständig, so scheidet sich Eisenoxyd ab, und, im Falle eines Mangangehaltes, auch Manganhydroxydul. Man füllt zu 500 ccm auf, filtrirt 300 ccm (= 1 g der ursprünglichen Substanz) ab und versetzt dieselben mit einer concentrirten, 15 g Salz enthaltenden Lösung von Ammoniumnitrat. Nachdem man die grösste Menge des freien Ammoniaks durch

Kochen verjagt hat, wäscht man das gefällte Aluminiumhydroxyd aus, bis das Filtrat keine Blaufärbung mehr mit Eisenchlorid giebt.

Zur Untersuchung des Glührückstandes auf einen Alkaligehalt kocht man denselben mit verdünnter Salpetersäure, macht das Filtrat eben alkalisch, filtrirt und verdampft die Lösung. Bleibt ein nennenswerther Rückstand von Alkali, so muss die Thonerde von neuem geglüht und gewogen werden.

Sollte der Niederschlag nicht rein weiss sein, was der Fall ist, wenn durch längeres Kochen der ammoniakalischen Lösung etwas Ferrocyankalium zersetzt wurde, so muss man den fein gepulverten und nach nochmaligem Glühen gewogenen Rückstand mit concentrirter Salzsäure so lange erwärmen, bis er gelöst oder ganz weiss geworden ist, und in dieser Lösung (ohne zu filtriren) das Eisenoxyd mit Zinnchlorür titriren. Das auf die Gesammtmenge des Glührückstandes berechnete Eisenoxyd wird in Abzug gebracht.

Die Cyankaliummethode zur Trennung des Eisens und Aluminiums war schon von Donath[1]) in etwas anderer Form angewandt worden. Dieser Autor hat, namentlich bei grösserem Eisengehalt, keine befriedigenden Erfolge erzielt und empfiehlt, zunächst die gesammte Thonerde mit einem Theil des Eisens auszufällen und die Lösung dieses Niederschlages nach der Cyankaliummethode zu behandeln.

Als Reductionsmittel für Eisen zieht Donath[2]) das Natriumthiosulfat vor, weil es in schwach saurer Lösung schneller wirkt als Hydrosulfit und kein überflüssiges Eisen in die Lösung bringt, wie dies bei Anwendung von Eisendraht der Fall ist.

Andererseits ist nach v. Jüptner die Cyankaliummethode bei der Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen in Gebrauch (siehe S. 582).

Bestimmung des Eisens. Man kann entweder eine besondere Probe der Substanz, unter Vermeidung der Oxydation, in Schwefelsäure lösen und das Eisen mit Permanganat titriren, oder man benutzt dazu den Rest der S. 578 erhaltenen 300 ccm schwefelsauren Lösung, nach eventueller Reduction mit Zink.

Bestimmung des Mangans. Dieselbe geschieht in besonderer Lösung durch Titration nach Volhard oder Hampe (S. 371, 472, 479).

Bestimmung des Siliciums. Der nach Herstellung der schwefelsauren Lösung (S. 578) erhaltene Rückstand ist meist ein Gemenge von Silicium, Kieselsäure und Eisenoxyd. Zur Bestimmung des Siliciums als Kieselsäure schmelzt man ihn entweder nach dem Glühen mit Kaliumnatriumcarbonat oder man kocht denselben, wenn er noch feucht ist, mit Kali- oder Natronlauge. Durch beide Behandlungsweisen wird das Silicium zu Kieselsäure oxydirt, welche nach Abfiltriren des Eisen-

---

[1]) Monatshefte f. Chem. 1, 785 (1880). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1892, S. 13.

oxyds in bekannter Weise durch Salzsäure abgeschieden und durch Erhitzen unlöslich gemacht wird.

Bestimmung des Kohlenstoffs. 5 bis 10 g Substanz werden, wie bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen, mit Schwefelsäure und Chromsäure behandelt; die gebildete Kohlensäure wird, wie dort angegeben, absorbirt und gewogen.

Bestimmung des Schwefels. Man löst die Substanz in Königswasser und bestimmt den Schwefel als Baryumsulfat.

Phosphor und Titan werden wie bei Roheisenanalysen bestimmt.

Analyse von Aluminiumbronze und Aluminiummessing.

Als Aluminiumbronze werden Legirungen von Kupfer mit 5 bis 12 Proc. Aluminium bezeichnet. Kupferlegirungen mit einem Aluminiumgehalt bis zu 3,5 Proc., welche ausserdem grösseren Gehalt an Zink haben, werden Aluminiummessing genannt. Beide Arten von Legirungen enthalten ausserdem als Beimengungen Eisen, Zinn, Blei und, als absichtlichen Zusatz, häufig Silicium und Mangan. Regelsberger (s. S. 576) giebt folgende Methoden zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile an.

Silicium. Handelt es sich um die Bestimmung des Siliciums allein, so löst man 3 bis 5 g in Königswasser, welches nach und nach hinzugefügt wird, dampft zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf. Ist derselbe nicht ganz weiss (Eisen und event. Kupfergehalt), so muss er durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat gereinigt werden (s. S. 579). Die salzsaure Lösung der Schmelze wird zur Hauptlösung gefügt.

Sollen in derselben Probe auch Zinn und Blei bestimmt werden, so benutzt man zur Lösung nur Salpetersäure und dampft mit Schwefelsäure ab, wobei Kieselsäure (und event. Silicium), Zinnoxyd und Bleisulfat zurückbleiben. Man schmelzt den Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus und verdampft den Rückstand mit Salpetersäure zur Trockne. Der salpetersaure Auszug des Rückstandes wird mit der Hauptlösung vereinigt und der aus Zinnoxyd und Kieselsäure bestehende Rückstand nach dem Glühen und Wägen mit Fluorwasserstoffsäure erhitzt. Der gewogene Glührückstand ergiebt das Zinnoxyd, die Differenz der beiden Wägungen die Kieselsäure.

Die Aluminiumbronzen enthalten, nach den Versuchen Regelsberger's, das Silicium zum Theil in einer durch Königswasser oder Salpetersäure oxydirbaren (gebundenen) Form und zum Theil in graphitischer Form, welche als Silicium neben der Kieselsäure zurückbleibt. Letzteren Antheil fand Regelsberger bei einigen gewöhnlichen Bronzen mit ca. 6 Proc. Aluminium, zu 0,13 Proc., bei 1,25 Proc.

Gesammtsilicium, und zu 0,06 Proc., bei 2,01 Proc. Gesammtsilicium. Dagegen blieb bei Legirungen mit 16 Proc. Aluminium (Zwischenproducte bei der Fabrikation) und ca. 3 Proc. Silicium der grösste Theil des letzteren in nicht oxydirtem Zustande zurück.

Handelt es sich um die Ermittelung des Gehaltes an beiden Modificationen des Siliciums, so löst man 3 bis 5 g Substanz in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, verdampft zur Syrupdicke, nimmt mit Wasser auf und filtrirt. Der Rückstand wird geglüht und gewogen, darauf mit Flusssäure behandelt, geglüht und wieder gewogen; die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge der gebildeten Kieselsäure und daraus die Menge des oxydirbaren Siliciums. Hat der neue Rückstand nicht die rothe Farbe des Eisenoxyds, so wird er, wie S. 578 angegeben, mit Flusssäure und Salpetersäure behandelt, wodurch man die Menge des graphitischen Siliciums erfährt.

Es ist indess zu beachten, dass diese Trennung der beiden Modificationen des Siliciums keine absolute ist, da nach den Versuchen von Regelsberger verschiedene Lösungsmittel ungleiche Mengen oxydirten bezw. unoxydirten Siliciums ergaben. Salpetersäure oxydirt mehr Silicium als verdünntes Königswasser; am meisten unoxydirtes Silicium scheint zu bleiben beim Lösen in verdünnter Salpetersäure und darauf folgendem Abrauchen mit Schwefelsäure. (Vergl. auch S. 582.)

Eisen und Aluminium. Ist kein Zink vorhanden, so fällt man in einem aliquoten Theil der bei der Siliciumbestimmung, S. 580, erhaltenen Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat, zerstört im Filtrate das überschüssige Fällungsmittel und trennt Eisen und Aluminium durch Eingiessen der vorher oxydirten Lösung in kochende Kalilauge.

Man kann auch die S. 578 beschriebene Trennung mittelst Cyankalium benutzen. Da aber der Thonerdeniederschlag meist kupferhaltig ist, so muss man ihn mit verdünnter Salpetersäure kochen und nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Ammoniak abfiltriren. Der geglühte Rückstand ist alsdann reines Aluminiumoxyd. Die Eisenbestimmung muss hierbei in einem besonderen Theil der Lösung geschehen, indem man mit Ammoniak fällt, den Niederschlag in Salzsäure löst und das Eisen entweder direct mit Zinnchlorür oder nach erfolgter Reduction durch Zink mit Permanganat titrirt.

Bei Anwesenheit von Zink müssen Eisen und Aluminium zuerst beide mit Natriumacetat oder Ammoniak abgeschieden werden, worauf man dieselben, wie vorhin angegeben, bestimmen kann.

Zink. Dieses Metall kann entweder in dem vorhin erhaltenen Filtrat vom Eisen-Aluminiumniederschlage nach bekannten Methoden bestimmt werden oder einfacher in einer Lösung, aus welcher man das Kupfer vorher auf elektrolytischem Wege abgeschieden hat.

Kupfer. Der Bestimmung als Sulfür ist die elektrolytische in mit Salpetersäure versetzter schwefelsaurer Lösung entschieden vorzuziehen.

Mangan. Der bei der Trennung des Eisens vom Aluminium durch Kalilauge oben erhaltene Eisenniederschlag enthält auch das Mangan. In dem geglühten und gewogenen Niederschlage kann man entweder das Eisen titriren und das Manganoxyduloxyd aus der Differenz berechnen oder auch das Mangan direct durch Titration bestimmen.

Als Schnellmethode zur Bestimmung des Aluminiums in Ferroaluminium schlägt v. Jüptner[1]) folgendes einfache Verfahren vor. Man löst etwa 5 g der Metallprobe in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Schwefelsäure auf und verdünnt, nach dem Abfiltriren der Kieselsäure, zu 1 Liter.

100 ccm der Lösung werden mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und der abfiltrirte Niederschlag zur Entfernung des Mangans noch dreimal gelöst und wieder gefällt. Der schliesslich gut ausgewaschene Niederschlag giebt nach dem Glühen die Summe von Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure.

100 ccm der Lösung werden mit Zink reducirt und das Eisen mit Permanganat titrirt. Diese Bestimmung wird mehrmals ausgeführt, um einen Mittelwerth für das Eisen berechnen zu können.

In 300 ccm der Ferroaluminiumlösung wird die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt und aus dem gewogenen gelben Niederschlag die Menge der Phosphorsäure berechnet.

Die Summe von Eisenoxyd und Phosphorsäure zieht man von der zuerst erhaltenen Summe der drei Verbindungen ab und erhält die Thonerde als Differenz.

v. Jüptner hat die durch dieses Verfahren erhaltenen Resultate mit denen verglichen, welche nach der bei der Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen in Anwendung stehenden Methode erzielt wurden. Letztere Methode, welche nach v. Jüptner's Angaben dieselbe ist wie die S. 578 von Regelsberger aufgestellte, ergab beispielsweise 12,6 Proc., während nach der Schnellmethode 12,3 Proc. gefunden wurde.

Die S. 581 erwähnte Unsicherheit, welche noch bezüglich der Trennung des graphitischen und gebundenen Siliciums im Aluminium herrscht, ist von Hunt, Clapp und Handy bestätigt worden. Diese Autoren haben in Chem. News 65, 223 (1892) die Eigenschaften der beiden Modificationen des Siliciums, zwecks Aufstellung einer Trennungsmethode studirt und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen.

Das beim Lösen von Aluminium in Säuren neben mehr oder weniger Kieselsäure zurückbleibende Silicium wird sowohl durch Er-

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 41, 110 (1893).

hitzen mit 40procentiger Kalilauge als auch durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden oxydirt und gelöst.

Erhitzt man es dagegen über dem Gebläse, so ist die Oxydation eine sehr langsame und unvollständige, immerhin aber gross genug, um eine auf diese Operation zu gründende Bestimmung ungenau zu machen. Mit anderen Worten, wollte man einen beim oxydirenden Lösen erhaltenen Rückstand, welcher das gesammte graphitische Silicium als solches und das gesammte gebundene Silicium als Kieselsäure enthält, nach dem Glühen und Wägen mit Flusssäure erhitzen und das Gewicht des geglühten Rückstandes als graphitisches Silicium betrachten, und aus der Gewichtsdifferenz das gebundene Silicium berechnen, so wäre dieser Schluss falsch, weil beim ersten Glühen ein Theil des Siliciums sich oxydirt und mit der Kieselsäure als Siliciumfluorid sich verflüchtigt hat, und weil beim zweiten Glühen wieder ein Theil des rückständigen Siliciums oxydirt wurde.

Eine annähernd genaue Trennung bewirken die genannten Verfasser in folgender Weise. Man filtrirt das Gemenge von Silicium und Kieselsäure auf einem Filter aus Platinschwamm, welches sich in einem Gooch-Tiegel aus Platin befindet, wäscht mit heisser, verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heissem Wasser aus, trocknet bei 80^0 und wägt. Danach löst man die Kieselsäure mittelst eines Gemisches von Flusssäure und Schwefelsäure, wäscht mit heissem Wasser, trocknet wieder bei 80^0 und wägt. Die letzte Wägung ergiebt das graphitische Silicium, die Gewichtsdifferenz die Kieselsäure.

Das Filter aus Platinschwamm wird auf folgende Weise hergestellt. Man stellt sich aus einer geschmolzenen Legirung von Platin und Zink, durch Giessen in eine Form, einen abgestumpften Kegel her, umkleidet ihn an den Endflächen und an der Mantelfläche mit Platinblech und verlöthet die Nähte, so dass das Ganze eine geschlossene Büchse bildet, die sich dem Inneren eines Gooch-Tiegels vollkommen anschliesst. Alsdann werden die Endflächen mit feinen Löchern versehen und das legirte Zink mittelst Schwefelsäure gelöst, wodurch man eine schwammartige Masse von fein vertheiltem Platin erhält, welche als Filter dient. Um nach dem Gebrauche das aufgenommene Silicium aus dem Platinschwamm zu entfernen, stellt man das Filter in einen Platintiegel, in welchem sich geschmolzenes Natriumcarbonat befindet, und löst die gebildete Kieselsäure durch Fluorwasserstoffsäure.

Zur Bestimmung des Gesammtsiliciums lösen die genannten Autoren ca. 1 g Aluminium in einem Gemisch von 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) und 2 ccm concentrirter Salzsäure und fügen gegen Ende noch 2 ccm Salzsäure hinzu. Nach erfolgter Lösung wird mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zum Entweichen von weissen Dämpfen eingedampft, mit 75 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure aufgenommen, fünf Minuten gekocht, Silicium und Kieselsäure

abfiltrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird mit 3 g Natriumcarbonat geschmolzen, die Kieselsäure mit Salzsäure abgeschieden und durch Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure unlöslich gemacht.

Bestimmung von Titan und Chrom in ihren Legirungen mit Aluminium.

Nach den Genannten wird dem Aluminium Chrom zugesetzt, um hartes Gussaluminium zu erzeugen, Titan dagegen, um zähen und elastischen, für nachfolgende Bearbeitung geeigneten Guss herzustellen.

Chrom. Man löst 2 g in 50 ccm 10procentiger Kalilauge, kocht und filtrirt den aus Chrom, Silicium, Kieselsäure, Eisen, Aluminium und eventuell Titan bestehenden Rückstand ab. Derselbe wird mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Flusssäure erwärmt, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, und alsdann auf Zusatz von 4 g Kaliumhydrosulfat 20 Minuten lang bei niedriger Temperatur geschmolzen. Nachdem zuletzt bei höherer Temperatur alle freie Säure verjagt wurde, wird mit Natriumcarbonat und etwas Kaliumnitrat geschmolzen.

Die Lösung der Schmelze in Wasser, welche alles Chrom als Chromat sowie etwas Alkalialuminat und Silicat enthält, wird durch Kochen mit Chlorammonium zersetzt, Thonerde und Kieselsäure abfiltrirt und das Chrom, nach Reduction mit schwefliger Säure, durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Um letzteres von Alkali zu befreien, löst man in Salzsäure und wiederholt die Fällung.

Titan. Man löst 2 g der Legirung in 50 ccm 10proc. Kalilauge und erhitzt schliesslich zum Kochen. Nach dem Verdünnen auf etwa 125 ccm wird aufgekocht und so schnell als möglich filtrirt. Der etwa zehnmal mit heissem Wasser gewaschene Rückstand, welcher alles Eisen und Titan frei von Aluminium enthält, wird geglüht, darauf im Achatmörser mit ca. 8 g Kaliumhydrosulfat zusammengerieben und die Mischung in einem gut geschlossenen Platintiegel geschmolzen. Man bringt die Masse ganz allmählich, unter häufigem Umschwenken des Tiegels, zur Rothgluth, welche man fünf Minuten lang unterhält. Danach wird etwas abkühlen gelassen und, auf weiteren Zusatz von 2 g Kaliumhydrosulfat, wieder zum Schmelzen erhitzt, bis die Masse homogen ist, wobei man aber nicht zu viel freie Schwefelsäure verjagen darf.

Die in eine Platinschale ausgegossene Schmelze digerirt man mit 150 ccm Wasser bei 40^0, bis alles Lösliche gelöst ist. Der abfiltrirte Rückstand muss sich beim Behandeln mit Flusssäure als reine Kieselsäure erweisen. Enthält er noch andere Körper, so muss der Rückstand von der Erhitzung mit Flusssäure aufs neue mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen werden.

Um in der von der Kieselsäure befreiten Lösung, welche alles Titan als Titansäure und das Eisen als Oxyd enthält, erstere ab-

zuscheiden, fügt man zunächst so viel Ammoniak hinzu, bis eben ein Niederschlag entsteht, löst diesen vorsichtig in Schwefelsäure, fügt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und sättigt die auf 250 ccm verdünnte Lösung mit schwefliger Säure. Darauf erhitzt man zum mässigen Kochen und setzt dieses drei Viertelstunden lang fort, wobei man von Zeit zu Zeit etwas gesättigte Lösung von schwefliger Säure zufügt, um die Oxydation des Ferrosulfats zu verhindern. Die gefällte Titansäure wird nach dem Abfiltriren mit heissem Wasser gewaschen, geglüht und ihr Gewicht auf Titan berechnet.

Zur Bestimmung von Silicium in Titanaluminium verfährt man wie S. 582 angegeben wurde, mit dem Unterschiede, dass man, nach dem Verdampfen mit Schwefelsäure, zum Auflösen einen grösseren Ueberschuss von Salzsäure (20 ccm) anwendet, wodurch alle Titansäure in Lösung geht. Immerhin aber muss die Kieselsäure mit Flusssäure auf Reinheit geprüft werden.

Analyse des Portlandcementes mit besonderer Berücksichtigung der Magnesiabestimmung.

Beim Portlandcement ist der zulässige Maximalgehalt gewisser Bestandtheile, unter anderem der Magnesia, durch die sog. „Normen" bestimmt. Die häufig vorkommenden Differenzen in den Analysenresultaten, speciell in den Angaben des Magnesiagehaltes, haben nach Heiser[1]) zum Theil ihren Grund in den analytischen Methoden. Schliesst man einen Cement durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat auf, so kann einerseits ein Theil des Magnesium-Ammoniumphosphats in der grossen Menge der Alkalisalze gelöst bleiben, während man auf der anderen Seite auch diejenige Menge Magnesia mit bestimmt, welche durch die Aufschliessung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes (Schlacke etc.) in Lösung geht. Heiser zieht deshalb die Aufschliessung des Cementes mit Salzsäure vor und analysirt, wenn es auf höchste Genauigkeit ankommt, den unlöslichen Theil gesondert.

Man rührt 1 g Cement mit Wasser an, erwärmt mit concentrirter Salzsäure und erhitzt den Abdampfungsrückstand bei langsam ansteigender Temperatur eine Stunde lang im Luftbade auf 130° bis 140°. Wenn die Masse nicht mehr sauer riecht, befeuchtet man sie nach dem Erkalten mit mässig concentrirter Salzsäure, lässt eine Viertelstunde stehen, kocht unter Zusatz von Wasser auf und lässt absitzen. Man decantirt auf ein Filter, kocht den Rückstand nochmals mit Wasser und etwas Salzsäure, filtrirt, wäscht und glüht die Kieselsäure. Dieselbe ist mittelst Flusssäure auf Reinheit zu untersuchen.

---

[1]) Thonindustrie-Zeitung 17, 1085 (1893).

Im Filtrate werden, nach erfolgter Oxydation mit Salpetersäure, Eisenoxyd und Thonerde, unter den für die Fällung der letzteren geltenden Vorsichtsmaassregeln, mit Ammoniak niedergeschlagen und filtrirt. Bei genauen Analysen ist Lösen und Wiederfällen des, Kalk und Magnesia zurückhaltenden Niederschlages geboten. Die nunmehr mit heissem Wasser ausgewaschenen Hydroxyde können als rein betrachtet, noch feucht in den Tiegel gebracht und geglüht werden.

Die vereinigten Filtrate werden mit Ammoniak alkalisch gemacht, zum beginnenden Sieden erhitzt, und der Kalk mit Ammoniumoxalat, welches man zur Vermeidung von zu grossen Flüssigkeitsmengen in fester Form zufügt, gefällt. Das mit kochendem Wasser ausgewaschene Calciumoxalat wird in heisser, concentrirter Salzsäure gelöst und aufs neue mit Ammoniak gefällt. Die Bestimmung des Kalks geschieht entweder als Carbonat oder besser als Oxyd. Es ist durchaus nöthig, den Niederschlag im Tiegel mit Hülfe des Glasstabes zu Pulver zu zerdrücken, um vollständige Zersetzung zu erzielen.

Nachdem man die bei der vorhergehenden Operation erhaltenen Filtrate zur Trockne verdampft hat, erhitzt man den Rückstand in der Porcellanschale vorsichtig, bis alle Ammoniumsalze abgeraucht sind, wobei man einen geringen bräunlichen Rückstand erhält. Dieser wird in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und die geringe Menge der noch vorhandenen Oxyde des Eisens und Aluminiums mit Ammoniak ausgeschieden. Dieselben werden zur Hauptmenge hinzugezählt. Giebt das Filtrat noch eine nennenswerthe Reaction auf Kalk, so wird auch dieser entfernt.

Zur Ausfällung der Magnesia versetzt man das Filtrat mit einem Drittel seines Volumens concentrirter Ammoniakflüssigkeit und fällt die Magnesia mit Natriumphosphat. Nach ein bis zwei Stunden kann das Magnesium-Ammoniumphosphat, falls die überstehende Lösung klar ist, filtrirt und auf die gewöhnliche Weise in Magnesiumpyrophosphat verwandelt werden.

Die doppelte Eisen-Aluminiumfällung, sowie das Abrauchen der Ammoniumsalze sind bei genauen Analysen unerlässlich. Für Betriebszwecke können sie umgangen werden, wenn man sich aus einer Reihe von, nach beiden Verfahren ausgeführten Analysen einen Factor herleitet, mit Hülfe dessen man das Resultat corrigiren kann, vorausgesetzt, dass man stets unter denselben Verhältnissen arbeitet.

Analyse des Thones.

Bestimmung der Kieselsäure und der Thonerde nach Meineke.

Auf die Bestimmung dieser beiden wesentlichen Bestandtheile des Thones sollte die grösste Sorgfalt verwendet werden, da gerade das Mengenverhältniss dieser beiden Verbindungen bei der Beurtheilung

eines Thones in erster Linie in betracht kommt. Die genauere Trennung der Kieselsäure von der Thonerde wird durch zwei Fehlerquellen erschwert, welche darin bestehen, dass einerseits die bei der Aufschliessung abgeschiedene Kieselsäure durch Thonerde verunreinigt ist und andererseits ein Theil der Kieselsäure gelöst bleibt und dann zur Verunreinigung der Thonerde beiträgt. Meineke[1]) hat die hieraus sich ergebenden Fehler, welche auch bereits von anderer Seite[2]) der Beachtung empfohlen wurden, ihrer Grösse nach bestimmt und giebt folgendes Verfahren zur Ermittelung der Kieselsäure an.

Man mischt etwa $^1/_2$ g Substanz mit der 12- bis 15 fachen Menge Natriumhydrocarbonat (s. unter „Silicium") in der Achatschale innigst zusammen und erhitzt das Gemisch im Platintiegel über einem Maste'schen Brenner mit dreifachem Luftzuge zuerst gelinde und bei allmählich gesteigerter Temperatur, zuletzt bis zur hellen Rothgluth. Die Schmelze wird in einer Platinschale mit Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure zersetzt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Darauf erhitzt man den trockenen Rückstand im Luftbade auf etwa 150°, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist, befeuchtet mit Salzsäure, lässt etwa eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und übergiesst mit kaltem Wasser. Die zuerst durch fünfmaliges Decantiren, zuletzt auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschene Kieselsäure bringt man feucht in den tarirten Platintiegel, erhitzt sie allmählich zur hellen Rothgluth und bestimmt das Gewicht derselben. Etwa vorhandene, schwer verbrennbare Kohlentheilchen sind ein Zeichen für ungenügendes Auswaschen; man dampft in diesem Falle auf Zusatz von Salzsäure nochmals zur Trockne, wäscht aus, glüht und wägt von neuem. Die gewogene Kieselsäure wird mit Flusssäure behandelt, die fast nie fehlende Thonerde (+ Eisenoxyd) bestimmt und in Abzug gebracht.

Um nun die in Lösung übergegangene Kieselsäure zu bestimmen, verdampft man das Filtrat in der Platinschale wie vorhin zur Trockne und erhält dabei ausnahmslos einen in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstand, der jedoch selten reine Kieselsäure ist, sondern in der Regel relativ grosse Mengen Thonerde enthält, welche wie oben zu bestimmen und in Abzug zu bringen sind. Durch Hinzufügen des Gewichtes der auf diese Weise gewonnenen Kieselsäure zu dem oben erhaltenen, ergiebt sich die Gesammtmenge an Kieselsäure. Bewirkt man die Fällung des Filtrats mit Ammoniak in einer Schale aus Berliner Porcellan, oder besser in einer Platinschale, so wird man finden, dass die Thonerde sich nach dem Glühen in einem Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser klar auflöst. Die Anwendung von Glasgefässen ist unter allen Umständen zu vermeiden.

[1]) Repert. d. anal. Chem. 7, 214 (1887). — [2]) Bunsen, Ann. d. Chem. 61, 265 (1847); Ludwig, Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 322 (1870); Bischof, Chem.-techn. Unt.-Meth. von Böckmann-Lunge, 4. Aufl., I, S. 508 (1899).

Soll neben der Kieselsäure auch die Thonerde bestimmt werden, so empfiehlt Meineke das Filtrat von der Hauptmenge Kieselsäure nicht zur Trockne zu verdampfen, sondern die gelöste Kieselsäure in diesem Falle in der Art zu bestimmen, dass man die Thonerde nach dem Glühen und Wägen in dem oben erwähnten Säuregemisch auflöst und das Gewicht der in durchsichtigen Flocken zurückbleibenden Kieselsäure ermittelt. Der Thonerdegehalt dieser Kieselsäure beträgt selten mehr als einige Decimilligramme.

Auf Compensation der genannten Fehlerquellen ist nur in den seltensten Fällen zu rechnen, da nach den Analysen von Meineke der durch die Löslichkeit der Kieselsäure bedingte Fehler meist grösser ist, als der durch Verunreinigung der Kieselsäure verursachte. Nur bei der Aufschliessung aussergewöhnlich stark gebrannter Thone ist letzterer Fehler überwiegend.

Vollständige Analyse der Thone

nach C. Bischof[1]).

1. Probenahme. Aus einem Durchschnittsmuster von einigen Kilogramm, am besten von 50 bis 100 kg des Materials wird die zur Analyse dienende Probe hergestellt, welche, auf das allerfeinste zerrieben, in einem gut schliessenden Glase aufzubewahren ist. In dieser Probe wird der Feuchtigkeitsgehalt ein- für allemal bestimmt (s. weiter unten), wonach die für die Einzelbestimmungen entnommenen Einwagen auf Trockensubstanz berechnet werden.

2. Wasserbestimmung. Man hat zu unterscheiden zwischen hygroskopischem Wasser und Constitutionswasser. Zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers erhitzt man vorsichtig 2 g der Probe bei 120° so lange, bis ein ferneres Trocknen nach einer Stunde keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Will man das Anziehungswasser bestimmen, so bringt man die getrocknete Probe unter eine Glocke in eine feuchte Atmosphäre und ermittelt nach acht bis zehn Tagen die Gewichtszunahme, indem man die Wägung so oft wiederholt, bis das Maximum des Gewichtes erreicht ist.

Unter Constitutionswasser versteht man das in der Glühhitze entweichende Wasser, welches in chemischer Verbindung mit den Bestandtheilen des Thones existirt; dasselbe ist hauptsächlich an das Thonerdesilicat, die eigentliche Thonsubstanz, gebunden (Al_2O_3, $2SiO_2$ + $2H_2O$), kann aber auch in Verbindung mit freier Thonerde, sowie mit Eisenoxyd und Kieselsäure vorkommen. Da der Glühverlust eines getrockneten Thones, welcher Calciumcarbonat und organische Substanz enthält, sich aus dem Constitutionswasser, der Kohlensäure und der organischen Substanz zusammensetzt, so kann das gebundene Wasser

[1]) Loc. cit. S. 505.

auf diese Weise nicht bestimmt werden; denn wenn man auch die in einer besonderen Probe ermittelte Kohlensäure in Abzug bringen wollte, so bliebe doch noch die Menge der organischen Substanz unbestimmt, abgesehen davon, dass auch etwa vorhandenes Eisenoxydul sich dabei zu Oxyd oxydiren würde. Es bleibt daher nichts anderes als eine directe Gewichtsbestimmung des Wassers übrig. Der Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz lässt sich nach der bei Eisen angegebenen Methode durch Verbrennen mit Chromsäure bestimmen.

3. Bestimmung der Kieselsäure. Die Thone enthalten die Kieselsäure ausser in chemisch gebundenem Zustande auch noch in Form von Sand (Quarz), sowie ferner als Bestandtheil der Reste des Muttergesteins (Feldspath). Die Ermittelung sämmtlicher drei Formen von Kieselsäure kann von Wichtigkeit sein.

Wie die Gesammtkieselsäure zu bestimmen ist, wurde schon S. 587 angegeben. Bischof verfährt in ähnlicher Weise, indem er 1 bis 2 g Substanz mit der acht- bis zehnfachen Menge reinen Natriumcarbonats schmelzt und die mit Salzsäure zersetzte Schmelze, nach dem Eindampfen, bei 110⁰ trocknet. Meineke bemerkt schon, dass die Höhe der Temperatur keinen wesentlichen Einfluss auf die Abscheidung der Kieselsäure zu haben scheint. Im Gegensatz zu Meineke bewirkt Bischof das Auswaschen der Kieselsäure mit warmem, schwach angesäuertem Wasser und wäscht schliesslich mit heissem Wasser aus. Das Glühen und die Behandlung der Kieselsäure mit Flusssäure wird, wie S. 587 angegeben, ausgeführt.

Die Bestimmung des Sandes und der feldspathartigen Gangart beruht einestheils auf der Zersetzbarkeit der eigentlichen Thonsubstanz (S. 588) durch Erhitzen mit Schwefelsäure, wobei die chemisch gebundene Kieselsäure abgeschieden wird, und anderentheils darauf, dass die letztere sich aus dem auf diese Weise erhaltenen Rückstande durch Natriumcarbonatlösung ausziehen lässt, wobei Sand und Gangart zurückbleiben.

Man erhitzt 2 g Substanz in einem geräumigen Platintiegel mit einem grossen Ueberschuss ziemlich concentrirter Schwefelsäure längere Zeit unter wiederholtem Ersatz der verdampften Säure und raucht schliesslich die grösste Menge der Säure, aber nicht alle, ab. Danach wird verdünnt, erwärmt, decantirt und der Rückstand mit mässig concentrirter Salzsäure digerirt. Beträgt das Gewicht des auf diese Weise erhaltenen, rein ausgewaschenen Rückstandes, welchen man auf gewogenem Filter sammelt, erheblich mehr als das Gewicht der bei der Aufschliessung erhaltenen Kieselsäure, so muss die Trennung mit Natriumcarbonat vorgenommen werden. Diese Trennung ist nach den eingehenden Untersuchungen von Lunge und Millberg (siehe das Nähere S. 592) nur genau, wenn man in folgender Weise verfährt. Man filtrirt den Niederschlag auf einem bei 100⁰ getrockneten und gewogenen Filter, bestimmt das Gewicht nach dem Trocknen bei 100⁰

— nicht nach dem Glühen — und digerirt denselben eine Viertelstunde lang mit einer 5 proc. Natriumcarbonatlösung, wobei die aus dem Silicat abgeschiedene Kieselsäure in Lösung geht. Der abfiltrirte und ausgewaschene Sand wird in eine Porcellanschale abgespritzt, mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und gewogen.

Als Vorbedingung für das Gelingen dieser Operation ist noch zu beachten, dass die Thonprobe nicht bis zum äussersten Grad der Feinheit zerrieben werden darf, weil sonst auch das Quarzpulver vom Natriumcarbonat angegriffen wird. (Siehe das Nähere S. 592 ff.)

Zur Umgehung des unbequemen Wägens auf gewogenem Filter verfährt Meineke[1]) wie folgt. Man trocknet den ausgewaschenen Rückstand, welcher aus Sand und abgeschiedener Kieselsäure besteht, auf einem nicht gewogenen Filter bei nicht zu hoher Temperatur, aber doch so weit und so lange, dass sicher alle Theile des Rückstandes einen gleichen Trockengrad haben. Alsdann lässt man ihn einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur so viel Feuchtigkeit wieder anziehen, dass eine Veränderung des Gewichtes während des Wägens nicht mehr stattfindet. Der bei weitem grösste Theil des Rückstandes lässt sich nun bequem aus dem Filter entfernen und wägen. Man theilt die gewogene Menge in zwei annähernd gleiche, genau gewogene Theile, von denen der eine (*a*) geglüht, der andere (*b*) zur alkalischen Auskochung benutzt wird. Ausserdem verbrennt man das Filter mit dem anhaftenden geringen Reste des Rückstandes, dessen Gewicht (*c*) bestimmt wird. Aus dem Gewichte des Theiles (*a*) nach dem Glühen lässt sich die Menge (*b*) in wasserfreiem Zustande berechnen und die Summe der beiden so erhaltenen Gewichte plus dem Gewichte *c* ergiebt das Gesammtgewicht des Rückstandes in wasserfreiem Zustande.

Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxyds. Filtrat und Waschwasser von der Kieselsäure werden zum Kochen erhitzt, zur Oxydation des Eisens mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt und siedend mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Man übersättigt alsdann die siedende Flüssigkeit, nach Finkener, mit Essigsäure und neutralisirt den Ueberschuss von Essigsäure vorsichtig mit Ammoniak. Ein kleiner Ueberschuss von Essigsäure schadet nichts, wenn man siedend heiss filtrirt oder mit siedendem Wasser, dem man etwas Ammoniumacetat zugesetzt, ohne Unterbrechung bis zur 20 000fachen Verdünnung (durch ein Filter) decantirt. Das Auswaschen des Niederschlages wird schliesslich auf dem Filter, unter Anwendung der Saugpumpe, mit heissem Wasser fortgesetzt, bis das Waschwasser keine Reaction auf Chlor mehr giebt, wonach der Niederschlag bis zur Gewichtsconstanz stark geglüht und gewogen wird.

Zur Bestimmung der in den Thonerdeniederschlag eingegangenen

---

[1]) Loc. cit., S. 217.

(gelösten) Kieselsäure (siehe S. 587) erhitzt Bischof den geglühten Rückstand mit dem von Mitscherlich angegebenen Gemisch von 8 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser, wobei auf 1 g Thonerde mindestens 16 g Schwefelsäure zu nehmen sind, und erhält auf diese Weise die Kieselsäure im Rückstande, deren Gewicht ermittelt, von dem Gewichte des Thonerdeniederschlages abgezogen und zu dem der Hauptmenge Kieselsäure hinzugerechnet wird. Dass Glasgefässe bei der ganzen Operation zu vermeiden sind, wurde schon S. 587 erwähnt; ebenso muss man sich von der Reinheit des angewandten Ammoniaks überzeugt haben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte schwefelsaure Lösung versetzt man zur Fällung des Eisens mit überschüssiger Kalilauge, filtrirt die thonerdehaltige Lösung ab, löst das Eisenhydroxyd in Schwefelsäure und bestimmt das Eisen volumetrisch mit Kaliumpermanganat. Der Thonerdegehalt ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem Gesammtgewicht des Thonerde-Eisenniederschlages und dem auf Oxyd berechneten Eisengehalte. Wird eine Bestimmung der Alkalien vorgenommen, so kann der bei derselben erhaltene Niederschlag (s. unten) zu einer Controlbestimmung des Eisens benutzt werden.

Bestimmung des Kalks und der Magnesia. Die vom Thonerde-Eisenoxydniederschlage abfiltrirte schwach essigsaure Lösung wird concentrirt, mit Bromwasser versetzt und darauf mit concentrirtem Ammoniak übersättigt, wodurch etwa vorhandenes Mangan ausfällt, welches nach raschem Aufkochen sofort abfiltrirt wird. Das hierbei erhaltene Filtrat concentrirt man aufs neue in der Platinschale, versetzt mit Ammoniak, wobei die Lösung klar bleiben muss, und fällt den Kalk heiss mit Ammoniumoxalat (s. Calcium).

Nachdem man das Filtrat vom Calciumoxalat zur Trockne verdampft, die grösste Menge der Ammoniumsalze durch schwaches Glühen verjagt hat, fällt man die Magnesia mit Ammoniumphosphat (s. Magnesium).

Bestimmung der Alkalien. Man befeuchtet 2 g Substanz in einer Platinschale mit Salzsäure und setzt sie den Dämpfen von Flusssäure (in einem Bleitopf) aus, bis alle Kieselsäure entfernt ist, verdampft mit Schwefelsäure zur Trockne und löst den Rückstand in Salzsäure, in welcher er sich vollständig, höchstens unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, auflösen muss. Ein unter dem Glasstabe knirschender Rückstand wäre ein Zeichen unvollständiger Zersetzung, und die Aufschliessung müsste wiederholt werden. In der klaren Lösung fällt man Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia durch einen geringen Ueberschuss von Barytwasser, filtrirt und scheidet im Filtrat den gelösten Baryt mit Ammoniumcarbonat ab. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat vom Baryumcarbonat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Entfernung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Zur Abscheidung der noch vorhandenen Magnesia

versetzt man die Lösung des Rückstandes mit Ammoniumcarbonat (Schaffgot'sche Mischung[1]) und filtrirt das Ammonium-Magnesiumcarbonat nach 12- bis 24stündigem Stehen ab. Da der Niederschlag stets Kaliumcarbonat zurückhält, so muss derselbe nach dem Glühen mit etwas Wasser ausgezogen werden. Nachdem man die Summe der Chloralkalien bestimmt hat, ermittelt man den Kaliumgehalt eventuell mittelst Platinchlorid.

Titansäure. Bei der Zersetzung des Thones mittelst Schwefelsäure (S. 589) geht die Titansäure in die schwefelsaure Lösung über, aus welcher sie nach starkem Verdünnen durch anhaltendes Kochen und Zusatz von schwefliger Säure, zur Reduction des Eisenoxyds, gefällt wird. Das Nähere, sowie eine colorimetrische Bestimmung der Titansäure siehe unter Titan.

Schwefel kommt zuweilen als sehr schädlicher Bestandtheil in den Thonen in Form von Schwefelkies vor. Zur Bestimmung desselben behandelt man wenigstens 5 g Substanz mit Kaliumchlorat und allmählich zuzufügender, mässig concentrirter Salpetersäure in der Wärme, zuletzt in der Siedehitze. Nachdem man die Salpetersäure durch wiederholten Zusatz von Salzsäure zersetzt und den Säureüberschuss verjagt hat, fällt man die Schwefelsäure in der verdünnten Lösung mit Chlorbaryum.

Kohlensäure wird durch Zersetzen des Thones mit verdünnter Säure entweder direct oder durch Verlust bestimmt.

Ueber die Trennung von quarzartiger und amorpher Kieselsäure.

Die Beurtheilung des Werthes einer Thonart hängt, wie schon erwähnt, in erster Linie von der genauen Bestimmung des Mengenverhältnisses ab, in welchem der Sand (Quarz), also die freie Kieselsäure, zu der gebundenen steht, und es wurde oben ausgeführt, dass die Trennung dieser beiden Modificationen durch geeignete Behandlung mit einer Lösung von Natriumcarbonat bewerkstelligt werden kann. Da nun in der Literatur sich widersprechende Angaben über das Verhalten der Kieselsäure zu alkalischen Flüssigkeiten bestanden, so haben Lunge und Millberg[2]) sich der Mühe unterzogen, diese Frage in der eingehendsten Weise zu studiren, und sind dabei zu folgenden wichtigen Ergebnissen gelangt.

Fasst man die Frage nicht allein im engeren Sinne auf, wie sie sich auf die Thonanalyse bezieht, sondern zieht man allgemein die

---

[1]) 235 g Ammoniumcarbonat und 180 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,92) werden zu 1 Liter gelöst. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 393 und 425.

Analyse anderer natürlicher und künstlicher Silicate in betracht, so ist zunächst zu unterscheiden zwischen der krystallisirten (quarzartigen) Kieselsäure und der amorphen; bei letzterer ist aber noch ein Unterschied zu machen zwischen der in Mineralien in freiem Zustande, als opalartige, auftretenden, und der aus Verbindungen beim Aufschliessen abgeschiedenen amorphen Kieselsäure. Die Genannten haben sich nun die Aufgabe gestellt, diese drei Arten Kieselsäure von einander zu trennen.

Zu diesem Zwecke wurde untersucht 1. das Verhalten der quarzartigen Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien, und zwar wurde der Quarz in verschiedenen Feinheitsgraden mit den Reagentien behandelt, eine Unterscheidung, welche bis dahin nicht gemacht worden war und welche gerade wichtige neue Thatsachen zu Tage gefördert hat; 2. das Verhalten, welches die aus ihren Verbindungen abgeschiedene amorphe Kieselsäure, sowohl im hydratischen, als auch im wasserfreien, geglühten Zustande gegen dieselben Reagentien zeigt; endlich 3. die Einwirkung der genannten Lösungsmittel auf Opal in verschiedener Korngrösse.

Die verschiedene Korngrösse des Quarzes und des Opals wurde in der Weise erhalten, dass man die reinen Mineralien so fein als möglich pulverte, das Pulver durch feine Seidengaze beutelte und das gebeutelte Pulver schlämmte. Die beiden zur Untersuchung gelangenden Pulversorten werden unterschieden als „staubfeines", durch Schlämmen gewonnenes Pulver, und als „gröberes" Pulver, das ist die durch Beuteln erhaltene, aber vom staubfeinen Pulver durch Schlämmen befreite Substanz.

Es wurde nun gefunden, dass die beiden aus Quarz erhaltenen Pulversorten, obschon chemisch dieselbe Substanz, sich gegen kaustische sowie kohlensaure Alkalien wie ganz verschiedene Körper verhalten: das „gröbere" Pulver wird durch Kochen mit concentrirten (15 proc.) Lösungen von Alkalicarbonaten gar nicht angegriffen, während von dem „staubfeinen" Pulver schon bei Digestion auf dem Wasserbade mit verdünnter (5 proc.) Lösung ca. 4 Proc. in Lösung gehen, beim Kochen bis 11 Proc.; selbst eine nur 1 proc. Natriumcarbonatlösung wirkt noch sehr merklich ein. Kaustische Alkalien (15 proc.) wirken natürlich viel stärker und lösen auch von dem „gröberen" Pulver schon bei der Digestion auf dem Wasserbade über $^1/_2$ Proc., beim Kochen etwa 1 Proc. pro Stunde. Dagegen giebt das „staubfeine" Pulver bei sechsstündiger Digestion auf dem Wasserbade über 13 Proc., beim sechsstündigen Kochen über 35 Proc. Kieselsäure ab und löst sich nach etwa 30 Stunden vollständig auf.

Hieraus geht hervor, dass quarzartige Kieselsäure im Zustande sehr feiner Vertheilung eine in heissen Aetzalkalien ziemlich leicht lösliche Substanz ist, und da auch das „gröbere" Pulver nicht unerhebliche Mengen an Aetzalkalien abgiebt, so folgt daraus, dass

Aetzalkalien bei der fraglichen Trennung durchaus nicht zur Anwendung kommen dürfen.

Was die Anwendung des Natriumcarbonats betrifft, so zeigen die oben erwähnten Versuche, dass dasselbe sich eher zur Behandlung eignet, falls der Quarz nicht in „staubfeinem" Zustande sich befindet. Nun wird aber beim Pulvern einer Substanz immer ein Theil des Quarzes in diesen „staubfeinen" Zustand übergeführt werden, und da dieser Theil, wie erwähnt, schon von 1 proc. Natriumcarbonatlösung ganz merklich angegriffen wird, so besitzen wir gar keine Methode zur genauen Trennung der quarzartigen von amorpher Kieselsäure (welch letztere, wie unten gezeigt wird, leicht löslich in Alkalicarbonat ist). Will man aber für die Bedürfnisse der Praxis den durch die Löslichkeit des „staubfeinen" Quarzes entstehenden Fehler annähernd kennen, so ist es von Belang zu wissen, in welchem Verhältniss die verschiedenen Korngrössen beim Pulvern der Probe auftreten. Bei allen untersuchten Materialien haben Lunge und Millberg gefunden, dass nach Zerkleinern im Stahlmörser und nach erfolgtem Beuteln durch das feinste Beuteltuch, das Pulver aus 1 Thl. „staubfeinem" und 2 Thln. „gröberem" Pulver bestand. Der aus diesem Verhältniss sich ergebende Fehler kann, wie weiter unten sich ergeben wird, vernachlässigt werden.

Als allgemeiner, aus den erwähnten Versuchen zu ziehender Schluss ist hinzustellen, dass alle Kieselsäure als verbindungsfähig anzusehen ist, indem diese Eigenschaft ganz genau ebenso von dem Zustande der mechanischen Zerkleinerung, wie von den physikalisch-chemischen Unterschieden in der Krystallisation und dergleichen abhängt.

Die Untersuchung der Löslichkeit der als Kieselsäurehydrat aus Verbindungen ausgeschiedenen amorphen Modificationen hatte sich, nach den vorher erhaltenen Resultaten, nur auf das Verhalten gegen Natriumcarbonatlösung zu beschränken. Dagegen kommt der verschiedene Wassergehalt dieser Kieselsäure, wie er durch Trocknen und Glühen bedingt wird, in betracht. Als Material zu den Versuchen diente eine durch Zersetzung von Siliciumfluorid durch Wasser erhaltene und völlig ausgewaschene Kieselgallerte. Aus dieser wurden die verschiedenen Kieselsäuren durch Trocknen an der Luft, über Schwefelsäure, durch Trocknen bei 100°, bei 200°, bei 300°, und ferner durch schwaches und starkes Glühen hergestellt. Die bei gewöhnlicher Temperatur, sowie die bei 100° getrocknete Kieselsäure löst sich schon in 1 proc. Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbade oder beim Kochen in wenigen Minuten. Etwas langsamer, aber doch noch vollständig auf dem Wasserbade löslich waren die bei 200° und bei 300° getrockneten Verbindungen. Letztere enthielt noch 3,4 Proc. Wasser.

Eine weitere Probe wurde in der Platinschale nur so weit erhitzt, dass der Boden der Schale schwach glühend wurde. Die Kiesel-

säure verlor dabei — im Gegensatz zu sonstigen Behauptungen — alles Wasser, löste sich jedoch bei halbstündiger Digestion auf dem Wasserbade nicht mehr vollständig in 1 proc. oder 5 proc. Natriumcarbonatlösung, wohl aber bei zweistündigem Kochen.

Nach heftigem Glühen über der Gebläseflamme löst sich die Kieselsäure erst nach dreimal wiederholtem Kochen mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung vollständig. Die Kieselsäure ist also auch in diesem Zustande noch verbindungsfähig. Dies gilt jedoch nur von ganz reiner Kieselsäure, während mit Basen (Thonerde etc.) verunreinigte Kieselsäure dieser Art häufig den Lösungsmitteln widersteht.

Die Versuche mit Opal, aus welchem, wie beim Quarz, „gröberes" und „staubfeines" Pulver hergestellt worden war, ergaben, dass diese natürlich vorkommende Art der amorphen Kieselsäure sehr löslich ist in Alkalicarbonat, noch leichter in Aetzalkalien. Zweistündiges Kochen mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung löst 82 Proc. von dem staubfeinen, und 60 Proc. von dem gröberen Pulver.

Bemerkenswerth ist, dass in allen Fällen, wo eine fast vollkommene Lösung, z. B. beim Kochen mit Aetzalkalien, erreicht wurde, das Unlösliche aus leichten, dem Aluminiumhydroxyd ähnlichen Flocken bestand, welche wahrscheinlich auf die Bildung von sauren Silicaten zurückgeführt werden müssen. Dieselben hinterliessen bei der Behandlung mit Flusssäure ein wenig nicht flüchtige Substanz, von geringen Unreinigkeiten des Opals herrührend. Diese Erscheinung ist also analog der vorhin bei der gefällten Kieselsäure erwähnten.

Zu beachten ist noch, dass bei allen Versuchen die Lösungen des Natriumhydroxyds und -carbonats etwas mehr Quarz und Opal lösen als gleich starke Lösungen der Kaliumverbindungen. Dies muss jedenfalls davon herrühren, dass bei gleicher Procentigkeit mehr Molecüle der Natriumverbindung vorhanden sind.

Bezüglich der Ausführung der Versuche ist zu bemerken, dass beim Waschen der Kieselsäure das Durchgehen des gröberen Pulvers leicht verhindert wird, wenn man dem Waschwasser das doppelte Volumen 95 proc. Alkohols zusetzt, während die das staubfeine Pulver enthaltenden Lösungen mit Kochsalz gesättigt, und die Waschungen selbst mit concentrirter Kochsalzlösung bewirkt werden müssen.

Nachdem im Vorhergehenden das Verhalten der einzelnen Kieselsäuremodificationen gegen alkalische Lösungsmittel festgestellt worden war, blieb noch das für die Trennung derselben wichtige Verhalten der Gemenge zu untersuchen. Hierbei mussten die Versuchsbedingungen denjenigen möglichst ähnlich gestaltet werden, welche sich beim Aufschliessen der Silicate durch Säuren darbieten. Es wurden daher Gemenge hergestellt aus gefällter Kieselsäure mit gemischtkörnigem, d. h. gebeuteltem Quarz, welcher, wie oben erwähnt, etwa ein Drittel seines Gewichtes an staubfeinem Pulver enthält. Bei allen Versuchen wurden 0,5 g gebeutelter Bergkrystall und 0,25 g gefällte

Kieselsäure (enthaltend 0,2205 g SiO_2) mit 5 proc. Sodalösung 15 Minuten im Wasserbade erhitzt, heiss filtrirt, anfangs mit heisser, verdünnter Sodalösung, später mit Zusatz von Alkohol, ausgewaschen und die Kieselsäure im Filtrate bestimmt. Die Menge der im Filtrate wiedergefundenen Kieselsäure war bei den einzelnen Versuchen um 0,07 Proc., 0,17 Proc., 0,18 Proc., 0,12 Proc. zu hoch. Dieser Ueberschuss rührt von der S. 593 constatirten Löslichkeit des staubfeinen Quarzpulvers her.

Die Versuche, Bergkrystall von Opal zu trennen, haben, wie sich nach dem Einzelverhalten des Opals voraussehen liess, zu keinem günstigen Ergebniss geführt.

Das Ergebniss der Arbeit von Lunge und Millberg, auf die Silicatanalyse angewendet, ist demnach folgendes:

Bei der Aufschliessung von feinst gebeutelten Materialien durch Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 110° kann man die quarzartige, von der aus Silicaten abgeschiedenen Kieselsäure durch viertelstündige Behandlung mit 5proc. Natriumcarbonatlösung trennen, mit einem 0,2 Proc. der Gesammtkieselsäure nicht überschreitenden Fehler, welcher die abgeschiedene („verbindungsfähige") Kieselsäure entsprechend zu hoch, den Quarz zu niedrig erscheinen lässt. Die durch Salzsäure nicht aufgeschlossenen Silicate bleiben natürlich beim Quarz zurück.

Untersuchung des käuflichen Aluminiumsulfats.

Für die Verwendbarkeit des Aluminiumsulfats in der Zeugfärberei und -Druckerei ist der Gehalt des Productes an gewissen Verunreinigungen (namentlich Eisen und Zink) von grosser Wichtigkeit. Auf Anregung der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie hat v. Kéler in einer preisgekrönten Arbeit den Einfluss der Verunreinigungen auf die Schönheit der Färbung untersucht und bei dieser Gelegenheit im Laboratorium von Lunge eine grosse Anzahl Handelspräparate analysirt. Das Resultat der Untersuchungen wurde von v. Kéler und Lunge in der Zeitschrift für angewandte Chemie [1]) veröffentlicht, und der analytische Theil der Arbeit ist im Folgenden wiedergegeben.

Qualitative Untersuchung.

Der in der Regel unbedeutende, in Wasser unlösliche Rückstand besteht wesentlich aus Kieselsäure mit ganz geringen Mengen von Thonerde und Kalk.

---

[1]) 1894, S. 669.

Die Lösung wird, nach dem Erwärmen mit ein wenig reiner Salpetersäure, mittelst Rhodankalium auf Eisen geprüft. Durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether wird die Eisenreaction intensiver. Es empfiehlt sich, einen Parallelversuch mit einer gleich grossen Menge des angewandten destillirten Wassers zu machen. Von einer Eisenlösung, die in 1 ccm 0,00001 g Eisen enthält, genügt 0,1 ccm, um den Aether deutlich rosa zu färben, so dass 0,001 mg Eisen noch deutlich nachweisbar ist.

Auf Kupfer und Blei untersucht man die angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff, löst einen etwa entstandenen Niederschlag nach längerem Absitzen in Salpetersäure und prüft einen Theil der salpetersauren Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak auf Kupfer, während man den Rest der Lösung mit Schwefelsäure zur Abscheidung von Blei verdampft.

Arsen (wahrscheinlich aus der Schwefelsäure stammend) kann nach einer der S. 127 ff. beschriebenen Methoden aufgesucht werden.

Zink kann in der vom Kupfer, Blei (Arsen) abfiltrirten Lösung gesucht werden. Man verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, oxydirt mit etwas Salpetersäure, fügt Natronlauge hinzu, bis das Aluminiumhydroxyd wieder gelöst ist, und leitet in die vom Eisenhydroxyd durch Filtration getrennte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Zink fällt sofort aus; beim Sättigen der Lösung mit dem Gase würde auch Thonerde gefällt werden.

Zur Untersuchung auf Chrom benutzt man am besten die von Marchal und Wiernik (s. unter Chrom) angegebene Methode, mit Hülfe deren diese Autoren die Gegenwart des genannten Metalls im Aluminiumsulfat nachweisen konnten, welches aus irländischem Bauxit dargestellt war.

Kalk (welcher auch im unlöslichen Rückstande zu suchen wäre) und Magnesia konnten in den von v. Kéler analysirten Proben, selbst bei Anwendung von 100 g, nicht constatirt werden. Dieselben haben übrigens keinen schädlichen Einfluss.

Natrium scheint stets vorzukommen, Kalium selten; beide sind ohne Bedeutung.

Auf freie Schwefelsäure, welche wohl immer vorhanden ist, prüft man mit Blauholztinctur (1 Thl. Blauholzextract, 3 Thle. Wasser, 1 Thl. Alkohol), wobei die violette Färbung derselben in Bräunlichgelb übergeht (siehe auch die quantitative Bestimmung).

Quantitative Untersuchung.

Der Wassergehalt, den man nicht durch directes Erhitzen bestimmen kann, da das entweichende Wasser immer sauer reagirt, wird durch Mischen mit dem 12fachen Gewicht von trockenem Bleioxyd und Gewichtsverlust beim Trocknen ermittelt.

Bestimmung der Thonerde. Für die Fällung der Thonerde, deren Gehalt etwa 15 Proc. beträgt, durch Ammoniak, bei Gegenwart von Chlorammonium, empfiehlt Lunge das von Blum (S. 564) angegebene Verfahren.

Bestimmung des Eisens. Das Eisen ist die schädlichste Verunreinigung des Aluminiumsulfats; es kommt aber in so minimalen Mengen vor, dass es weder auf gewichtsanalytischem, noch auf volumetrischem Wege mittelst Permanganat bestimmt werden kann. Dagegen giebt die colorimetrische Bestimmnng mit Rhodankaliumlösung sehr befriedigende Resultate. Diese Methode, welche auf der Farbenreaction zwischen einem Eisenoxydsalz und Rhodankalium beruht, ist von Lunge[1]) in nachstehender Form ausgebildet worden.

Zur Bereitung der Vergleichslösung stellt man sich zunächst eine concentrirtere Lösung von Ammoniak-Eisenalaun her, welche 8,606 g Salz im Liter enthält; 1 ccm dieser Lösung verdünnt man mit Wasser auf 100 ccm und erhält somit eine Eisenoxydlösung, von welcher 1 ccm 0,01 mg Eisen entspricht. Da diese verdünnte Lösung sich schon nach einigen Tagen zersetzt, so wird sie am besten zu jedem Versuch frisch bereitet. Die concentrirte Lösung macht man dadurch haltbarer, dass man sie vor dem Auffüllen zur Litermarke mit 5 ccm reiner Schwefelsäure versetzt. Die Flasche wird gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt.

Eine absolut eisenfreie Salpetersäure zum Oxydiren der zu untersuchenden Lösung ist kaum herzustellen. Man benutzt daher eine möglichst reine Säure und macht den geringen Eisengehalt derselben dadurch unschädlich, dass man zu der zu untersuchenden Lösung, sowie zu der Vergleichslösung gleiche Mengen Salpetersäure hinzufügt.

Zur Ausführung der Methode löst man 1 bis 2 g Aluminiumsulfat in wenig Wasser auf, versetzt mit genau 1 ccm Salpetersäure, erwärmt einige Minuten, kühlt ab und verdünnt auf 50 ccm. Andererseits verdünnt man genau 1 ccm Salpetersäure mit Wasser auf 50 ccm. Man bringt nun in einen der S. 543 beschriebenen Stöpselcylinder (A) 5 ccm der Aluminiumsulfatlösung und in einen zweiten (B) 5 ccm der verdünnten Salpetersäure. Hierauf giebt man aus einer Bürette ein bestimmtes Volumen, z. B. 1 ccm, der verdünnten Eisenlösung in den Cylinder B und fügt ein gleiches Volumen, also 1 ccm, Wasser zu der im Cylinder A befindlichen Aluminiumsulfatlösung, um in beiden Cylindern den gleichen Verdünnungsgrad beizubehalten.

Alsdann werden beide Lösungen mit 5 ccm einer 10 proc. Rhodankaliumlösung, und schliesslich mit 10 ccm reinem Aether versetzt und anhaltend geschüttelt, um das Eisenrhodanid in den Aether überzuführen und dadurch die reine Farbe des Rhodanids hervortreten zu lassen. In der sauren, wässerigen Lösung ist ein Doppelrhodanid von

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 3.

Eisen und Kalium vorhanden, welches die Lösung oft schmutzig gelbroth färbt. Dieses Doppelrhodanid spaltet sich aber beim Ausschütteln mit Aether, und es geht nur das Eisenrhodanid mit reiner Rosafarbe in den Aether über. Das Schütteln muss so lange fortgesetzt werden, bis die wässerige Schicht vollständig entfärbt ist. Da die Farbe der ätherischen Lösung nach einiger Zeit nachdunkelt, so lässt man die Röhren vor der Vergleichung am besten einige Stunden stehen. Zur Vergleichung hält man die Cylinder entweder gegen das directe Tageslicht, oder man lässt das Licht von einem dahinter gehaltenen Blatt weissen Papieres reflectiren, oder man sieht von oben herab durch die ganze Höhe der Flüssigkeitsschichten, indem man die Cylinder in geringer Entfernung über eine weisse Unterlage hält. Man hat von vornherein mehrere andere Cylinder mit 5 ccm der verdünnten Salpetersäure und verschiedenen Volumen der verdünnten Eisenlösung beschickt. Der zu untersuchenden Lösung muss aber jedesmal dasjenige Volumen Wasser hinzugefügt werden, welches der Vergleichslösung an Eisenlösung zugesetzt wurde (siehe oben).

Die Vergleichung lässt sich natürlich genauer mit Hülfe eines Colorimeters ausführen, vorausgesetzt, dass der Kitt, mit welchem die Glasröhren in der Fassung befestigt sind, nicht vom Aether angegriffen wird.

Das Resultat der Vergleichung kann leicht bis auf ± 0,1 ccm der Eisenalaunlösung (= ± 0,001 mg Eisen) genau erhalten werden, jedoch nur, wenn die Gesammtmenge des Eisens höchstens 2 ccm Eisenalaunlösung (= 0,02 mg Eisen) beträgt, weil nur ganz schwache Farbentöne sich gut vergleichen lassen. Bei erheblich höherem Eisengehalt muss derselbe durch Titrirung ermittelt werden.

Da das Eisen hauptsächlich als Oxyd, daneben aber auch als Oxydul vorkommen kann, das Oxydul aber weniger schädlich ist als das Oxyd, so ist häufig die Bestimmung der beiden Oxydationsstufen erforderlich. Während man zur Bestimmung der Gesammtmenge des Eisens die Lösung mit etwas Salpetersäure oxydirt, löst man zur alleinigen Ermittelung des vorhandenen Oxyds die Probe in ausgekochtem, destillirtem Wasser im Kohlensäurestrome und verfährt im übrigen wie beschrieben; der Oxydulgehalt ergiebt sich aus der Differenz.

Der Eisengehalt schwankte in den von v. Kéler untersuchten Producten zwischen 0,0005 und 0,00524 Proc., wovon 0,00023 bezw. 0,00118 Proc. in der Form von Oxydul vorhanden waren.

Bestimmung der freien Schwefelsäure. Nachdem v. Kéler und Lunge verschiedene zu diesem Zweck in Vorschlag gebrachte Methoden geprüft hatten, fanden sie, dass die von Beilstein und Grosset[1]) angegebene Methode für technische Zwecke am meisten

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 73 (1890).

zu empfehlen ist, obwohl ein noch rascher ausführbares Verfahren immerhin erwünscht wäre.

Das Verfahren beruht darauf, dass durch Zusatz von neutralem Ammoniumsulfat zu einer Lösung von Aluminiumsulfat das letztere als Ammoniakalaun niedergeschlagen wird, während die freie Schwefelsäure in Lösung bleibt. Der in Lösung bleibende Rest des Alauns, sowie das überschüssige Ammoniumsulfat werden durch Alkohol gefällt, so dass in der alkoholischen Lösung neben der freien Schwefelsäure nur ein wenig Ammoniumsulfat enthalten ist.

Man löst 1 g, bei säurearmen Präparaten 2 g (v. Kéler und Lunge wandten bei einem Gehalt von ca. 0,9 Proc. freier Säure 5 g an) in 5 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat hinzu, lässt eine Viertelstunde unter häufigem Umrühren stehen und fällt dann mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. Der Alaunniederschlag wird abfiltrirt und mit 50 ccm desselben Alkohols ausgewaschen. Nachdem man das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft hat, löst man den Rückstand in Wasser und titrirt die Schwefelsäure mit Zehntel-Normalalkali und Phenolphtaleïn oder Lackmus. Die Resultate waren im Mittel um 0,1 Proc. zu hoch, also für praktische Zwecke hinreichend genau.

Beifolgende Zahlen geben ein Bild von der Zusammensetzung eines der analysirten Producte:

Al_2O_3	15,415
SO_3	36,83
Unlösliches	0,385
H_2O	47,185
Na_2O	0,12
Fe_2O_3	0,0058
	99,94

Nach Berechnung der an die Basen gebundenen Schwefelsäure bleibt 0,92 Proc. SO_3 übrig. Statt dieser Zahl wurde mit Hülfe der beschriebenen Methode gefunden 0,97, 0,98, 1,02, 1,00, 1,02 Proc. SO_3.

Die Bestimmung der Gesammtacidität in Thonerdesalzen gründet Heidenhain[1]) auf die von ihm festgestellte Thatsache, dass Thonerde in Gegenwart von relativ viel Tartrat gegen Phenolphtaleïn in der Kälte indifferent ist, dass also zugefügtes Alkali, welches die Thonerde bei Gegenwart von Tartrat nicht fällt, nur dazu dient, die Säure zu sättigen. Man fügt zu der wässerigen Lösung des Thonerdesalzes auf 1 Thl. Al_2O_3 die 100- bis 200 fache Menge Kaliumnatriumtartrat und etwas Phenolphtaleïnlösung. Alsdann lässt man so viel titrirte Lauge zufliessen, dass die Lösung noch sauer bleibt, und kocht, um etwa vorhandene Kohlensäure auszutreiben. Danach wird abgekühlt

[1]) Chem.-Ztg. 14, Rep. 249 (1890).

und mit der Lauge zu Ende titrirt. Der Farbenumschlag ist, wenn auch nicht ganz scharf, doch so deutlich, dass der Fehler 0,1 bis 0,2 Proc. des verbrauchten Volumens Lauge nicht überschreitet.

Analyse des Glases.

Die ausserordentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Glases macht eine qualitative Analyse in der Regel nothwendig, um auf Grund derselben die geeigneten Methoden für die quantitative Analyse wählen zu können. Von Wichtigkeit ist namentlich zu wissen, ob die Glassorte Blei, Phosphorsäure, Borsäure oder Fluor enthält, weil das Vorkommen dieser Körper, welche theils selbst schwieriger zu bestimmen sind, theils die Bestimmung der gewöhnlichen Bestandtheile erschweren, Abänderungen in der Methode bedingt.

Die gewöhnlichen Glassorten enthalten hauptsächlich Kieselsäure, Aluminium, Eisen, Magnesium, Calcium (Baryum), Kalium, Natrium, die Krystallgläser ausserdem noch Blei. Bei Milchgläsern kommt Phosphorsäure und Zinn in betracht. Bei farbigen Gläsern ist auf die verschiedenen färbenden Metalle Rücksicht zu nehmen, wie Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Uran, Gold. Ferner kommen Silber, Cadmium, Arsen, Antimon, Zink, Selen, Schwefelsäure vor.

Qualitative Proben.

Da die Kieselsäure bei der quantitativen Bestimmung ohne Schwierigkeit gefunden wird, so hat man bei der qualitativen Untersuchung keine Rücksicht auf dieselbe zu nehmen, sondern verjagt sie durch Erhitzen der Probe mit Flusssäure und Schwefelsäure in der Platinschale. Im Abdampfrückstande befinden sich sämmtliche andere Bestandtheile, mit Ausnahme von Fluor, welches sich als Fluorsilicium verflüchtigt. Der Nachweis der Borsäure wird in einer besonderen Probe angestellt.

Man löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und prüft einen etwa ungelöst gebliebenen Theil auf Blei und Baryum, welche als Sulfat, sowie auf Zinn, welches als Metazinnsäure vorhanden ist. Bleisulfat lässt sich durch Auskochen des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumacetat ausziehen und auf gewöhnliche Weise mit Kaliumdichromat erkennen, während in dem vom Blei befreiten Rückstande das Baryumsulfat durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung in Carbonat übergeführt wird. Nachdem man letzteres in verdünnter Salzsäure gelöst und mittelst Schwefelsäure nachgewiesen hat, schmelzt man einen eventuell gebliebenen Rückstand mit Soda und Schwefel, löst die Schmelze in Wasser und fällt das Schwefelzinn durch Säure aus. Soll auf Silber geprüft werden, welches wegen seiner stark (gelb) färbenden Eigenschaft nur in geringer Menge vorkommt

und deshalb in einer grösseren Probe Substanz aufgesucht werden muss, so zieht man den Rückstand vor der Behandlung mit Ammoniumacetat mit verdünntem Ammoniak aus.

Zur alleinigen Prüfung auf Blei, namentlich auf Spuren desselben, kann man das Glaspulver mit Salpetersäure und Flusssäure aufschliessen, den Abdampfrückstand in schwach salpetersäurehaltigem Wasser lösen, die Lösung mittelst Natriumacetat in eine essigsaure überführen und in dieser das Blei (eventuell neben Kupfer) durch Kaliumdichromat nachweisen (S. 14).

Ueber den Nachweis des Bleies mit Hülfe des Löthrohres s. S. 17.

In der salzsauren Lösung des bei der Aufschliessung erhaltenen Rückstandes können die einzelnen Metalle, wenn nöthig, nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse gefunden werden.

Um rothe Gläser auf einen Gehalt an Gold oder Selen zu untersuchen, schliesst man eine grössere Menge Substanz, etwa 5 g, in der oben beschriebenen Weise auf, behandelt den in Salzsäure unlöslichen Rückstand, welcher in diesem Falle violett oder röthlich gefärbt erscheint, wie angegeben, zur Entfernung von Blei und Baryum, und bringt das (neben Zinnsäure) rückständige Gold durch Königswasser in Lösung, aus welcher es durch Reduction abgeschieden wird (S. 239).

Selen wird ebenfalls in einer besonderen Probe von etwa 5 g Glas nachgewiesen. Der bei der Aufschliessung bleibende Rückstand wird nach dem Abdampfen der Flusssäure mit etwas concentrirter Salpetersäure erwärmt, zur Trockne verdampft und mit wenig Wasser ausgezogen. In der abfiltrirten Lösung wird die selenige Säure durch Zinnchlorür zu Selen reducirt (S. 187).

Zum Nachweis von Borsäure, welche im Strass, Email und in neuerer Zeit in Jenaer Glas vorkommt, verfährt Adam[1]) wie folgt. Man giesst in einen Platintiegel etwas Flusssäure, bringt unter Umrühren mit einem Platindrahte $^1/_2$ bis 1 g des fein geriebenen Glases dazu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Zu dem erkalteten Rückstande giebt man einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, rührt um und legt den Deckel des Tiegels so auf, dass nur ein schmaler Spalt bleibt, aus welchem die Gase beim nunmehrigen vorsichtigen Erhitzen des Tiegels austreten können. Eine nicht leuchtende Flamme, in die Nähe des Spaltes gehalten, färbt sich noch bei einem Gehalt von 0,1 Proc. Borsäure deutlich grün.

Noch geringere Borsäuremengen (bis 0,01 Proc.) lassen sich nach der von Adam modificirten Rosenbladt'schen Methode erkennen. Man schliesst, wie vorhin erwähnt, 1 g Substanz mit Flusssäure auf, rührt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei an und bringt denselben in ein Probirröhrchen, das mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen werden kann. Durch die eine

---

[1]) Lunge, Chem.-techn. Unters.-Meth., 4. Aufl., S. 583 (1899).

Oeffnung reicht ein Glasrohr bis in die Nähe des Bodens des Probirrohres, in die andere steckt man als Gasableitungsrohr das Porcellanrohr eines Rose'schen Tiegels und leitet nun reines Wasserstoffgas in solcher Geschwindigkeit durch den Apparat, dass dasselbe, an der Oeffnung des Porcellanrohres entzündet, eine Flamme von 2 bis 3 cm Länge bildet. Alsdann erhitzt man die Mischung vorsichtig mit einem Brenner, wobei anfangs unter starkem Schäumen Fluorwasserstoff entweicht, welcher die Flamme schwach bläulich färbt. Hat nach ein bis zwei Minuten das Schäumen nachgelassen, so erhitzt man etwas stärker und erhält nun bei Anwesenheit von Borsäure eine deutliche Grünfärbung der Wasserstoffflamme.

Fluor, welches in Milchgläsern, infolge eines Zusatzes von Kryolith oder Flussspath enthalten ist, wird nach Adam in folgender Weise erkannt. Man schmelzt eine Probe des Glases mit der vierfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat, weicht die Schmelze mit Wasser auf, filtrirt, concentrirt durch Eindampfen und lässt erkalten. Die in eine Platinschale umgefüllte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und stehen gelassen, bis die Kohlensäure entwichen ist. Alsdann übersättigt man mit Ammoniak, filtrirt in einen Glaskolben, versetzt die heisse Flüssigkeit mit Chlorcalciumlösung und lässt den verschlossenen Kolben längere Zeit stehen. Hat sich ein Niederschlag von Fluorcalcium abgesetzt, so filtrirt man denselben ab und bringt ihn nach dem Trocknen, mit fein vertheilter Kieselsäure gemischt, in ein kleines Glaskölbchen, das man mit einem zwei Glasröhren tragenden Kork verschliesst. Das Gasableitungsrohr wird mit einem U-förmigen, an der Biegung zu einer Kugel erweiterten Röhrchen verbunden, in welches man einige Tropfen Wasser bringt. Leitet man nun durch die bis an den Boden des Kölbchens reichende Zuleitungsröhre einen langsamen Strom trockener Luft und erhitzt das Kölbchen auf etwa 160°, so entweicht Siliciumfluorid, welches in Berührung mit dem Wasser Flocken von Kieselsäure ausscheidet.

Quantitative Analyse des Glases.

Das Verfahren ist im allgemeinen dasjenige, welches für die Analyse der durch Säuren nicht aufschliessbaren Silicate gebräuchlich ist, und erfordert also wenigstens zwei Aufschliessungen: eine mit Alkalicarbonat, zur Bestimmung der Kieselsäure und der übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Alkalien, und eine zweite mittelst Flusssäure, zur Bestimmung der Alkalien. Die besondere Behandlung, welche durch einen Gehalt an Blei, Borsäure, Fluor, Phosphorsäure und färbenden Oxyden bedingt ist, wird bei den Specialfällen beschrieben.

Das zu den Aufschliessungen bestimmte Pulver braucht nach Adam nicht einen ausserordentlichen Grad der Feinheit zu besitzen. Es genügt, das im glatten Porcellanmörser zerstossene Pulver durch

feine Müllergaze zu sieben und hierauf in der Achatschale zu zerreiben, bis keine Körnchen mehr wahrzunehmen sind. Das Zerkleinern des Glases im Stahlmörser ist nur dann zulässig, wenn es sich nicht um eine genaue Eisenbestimmung handelt, weil das bei dieser Operation dem Glaspulver sich beimischende Eisen auf keine Weise entfernt werden kann. Das Zerkleinern der Substanz wird erleichtert, wenn man das Glas vorher glüht und in Wasser plötzlich abkühlt (abschreckt).

1. Analyse bleifreier Gläser.

a) Aufschliessung mit Soda. Man mischt 1 bis 1,5 g Glaspulver mit der vierfachen Menge von reinem, trockenem Natriumcarbonat im Platintiegel und erhitzt diesen ganz allmählich bis zur schwachen Rothgluth. Alsdann bringt man zunächst durch stellenweises Erhitzen der Tiegelwand die an derselben liegenden Theile der Masse ins Schmelzen und erhitzt schliesslich vom Boden aus, bis der ganze Tiegelinhalt in ruhigen Fluss gekommen ist, wobei man zuletzt einige Minuten lang die Gebläseflamme anwendet.

Um nun die Schmelze leicht aus dem Tiegel zu entfernen und möglichst schnell in Lösung zu bringen, bedient man sich eines von De Koninck [1]) angegebenen Kunstgriffes. Sobald die Masse zu erstarren beginnt, taucht man das zur Spirale gewundene Ende eines Platindrahtes in dieselbe und wartet, bis vollständiges Erstarren eingetreten ist. Alsdann hängt man das Ganze an dem oberen, zur Schlinge geformten Drahtende an einem Arm des Statives so auf, dass der Tiegel, ohne das Dreieck zu berühren, frei schwebt. Erhitzt man nun den Tiegel schnell mit starker Flamme, so löst sich der Schmelzkuchen von der Wand ab, und der Tiegel fällt in das Dreieck zurück.

Nachdem man Tiegel und Deckel in einem etwa 100 ccm Wasser enthaltenden Becherglase von den anhaftenden Theilen der Schmelze gereinigt hat, hängt man die Schmelze am Platindraht in den oberen Theil des erwärmten Wassers, bis alles gelöst bezw. aufgeweicht ist, spritzt den Draht ab und zersetzt vorsichtig bei aufgelegtem Uhrglase mit Salzsäure. Sobald die Kohlensäure verjagt ist, verdampft man das Ganze in einer Platinschale auf dem Wasserbade, wobei man zuletzt mit einem starken Platindrahte oder mit einem Glasstabe umrührt, bis alles trocken ist. Die Zersetzung der Schmelze in der Platinschale selbst vorzunehmen, ist nur dann rathsam, wenn grössere Mengen Mangan, an der blaugrünen Farbe der Schmelze erkennbar, nicht zugegen sind; denn sonst würde durch Einwirkung der Salzsäure auf das Natriummanganat Chlor frei, welches das Platin angreift.

Der trockene Rückstand wird im Trockenschrank auf 110 bis 120° erhitzt, bis kein Salzsäuregeruch mehr wahrzunehmen ist, darauf

---

[1]) Revue univ. des Mines [3] 4, 93 (1888).

mit Salzsäure (spec. Gewicht 1,12) befeuchtet, eine halbe Stunde bei aufgelegtem Uhrglase auf dem Wasserbade erwärmt, und schliesslich durch Zugeben von 20 ccm Salzsäure und 100 bis 150 ccm Wasser unter Erwärmen alles Lösliche in Lösung gebracht. Man wäscht die Kieselsäure zunächst durch Decantiren, darauf auf dem Filter mit salzsäurehaltigem, heissem Wasser, und zuletzt mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr giebt, und trocknet das Filter sammt seinem Inhalt.

Um die in Lösung gegangene Kieselsäure (vergl. S. 587) abzuscheiden, verdampft man die salzsaure Hauptlösung, welche man zu dem Zweck getrennt aufgefangen hatte, nochmals zur Trockne, erhitzt den Rückstand wie vorhin und benutzt die Waschwasser zur Lösung. Die auf diese Weise erhaltene geringe Menge Kieselsäure wird auf einem besonderen kleinen Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und sammt dem Filter geglüht. Darauf fügt man die Hauptmenge Kieselsäure hinzu und glüht bis zur Gewichtsconstanz. Die gewogene Kieselsäure muss mit Flusssäure auf Reinheit geprüft werden; bleibt ein nennenswerther Rückstand, so muss derselbe durch Salzsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Lösung gebracht und bestimmt werden.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung wird zur Oxydation des Eisens mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt und im Falle der Abwesenheit von Mangan mit Salmiak und kohlensäurefreiem Ammoniak versetzt. Nach kurzem Kochen werden Eisen- und Aluminiumhydroxyd abfiltrirt, gewaschen und durch Glühen in Oxyde übergeführt. Im Filtrate scheidet man Kalk mittelst Ammoniumoxalat ab und bestimmt denselben als Oxyd (s. bei Calcium). In der vom Calciumoxalat abfiltrirten Lösung fällt man die Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat, welches durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt wird. Das Nähere siehe unter Magnesium.

Um das Eisen in dem gewogenen Eisen-Aluminiumoxyd zu bestimmen, schmelzt man den Rückstand mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in Wasser auf und titrirt das Eisen nach vorhergegangener Reduction mittelst Chamäleon (s. bei Eisen). Die Thonerde ergiebt sich aus der Differenz. Ist nur wenig Eisen vorhanden und soll dessen Menge bestimmt werden, so schliesst man besser etwa 5 g Glaspulver mit Flusssäure und Schwefelsäure auf und titrirt die schwefelsaure, mit Zink reducirte Lösung mit Chamäleon.

Enthält das Glas bestimmbare Mengen von Mangan, was, wie oben erwähnt, an der Farbe der Schmelze zu erkennen ist, so wird die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung, nach der Oxydation mit Salpetersäure (s. oben), mit Natriumcarbonat annähernd neutralisirt und Thonerde und Eisen mittelst Natriumacetat abgeschieden (s. Eisen). Im Filtrate fällt man Mangan durch Brom als Superoxyd (S. 366) und im Filtrate von diesem, Kalk und Magnesia, wie vorhin angegeben.

Ueber die Bestimmung von Antimon, welches nicht selten in farblosen Gläsern vorkommt, s. die Analyse gefärbter Gläser (weiter unten).

Zur Bestimmung von Schwefelsäure, welche aus dem Natriumsulfat des Glassatzes herrührt, schliesst man 1 bis 2 g Substanz mit schwefelsäurefreiem Natriumcarbonat auf, scheidet die Kieselsäure ab und fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

b) Aufschliessung mit Flusssäure. 1 bis 2 g Glaspulver werden in einer Platinschale mit etwas Wasser durchfeuchtet und darauf mit reiner Flusssäure übergossen. Nachdem man die Mischung mit einem Platindrahte durchgerührt hat, erwärmt man die mit einem Platindeckel bedeckte Schale einige Stunden auf dem Wasserbade oder lässt sie über Nacht stehen und verdampft alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand rührt man mit etwas Wasser und verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) zu einem dünnen Brei an, verdampft auf dem Wasserbade und erhitzt zuletzt auf einer Asbestunterlage mit der Flamme, wobei man die Schale, um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden, mit dem Platindeckel bedeckt hält, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt; alsdann erhitzt man den Platindeckel mit der Flamme von oben, bis keine Dämpfe mehr sichtbar sind, entfernt den Deckel und erhitzt die Schale stärker, bis der Boden derselben zum dunkeln Glühen kommt. Die erkalteten Sulfate werden mit concentrirter Salzsäure durchfeuchtet und auf Zusatz von Wasser unter Erwärmen in Lösung gebracht.

Zur Abscheidung der Schwefelsäure versetzt man die kochend heisse, verdünnte Lösung tropfenweise mit heisser Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschuss, und darauf, ohne den Niederschlag abzufiltriren, mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, um Eisen, Thonerde, Kalk und überschüssiges Chlorbaryum zu entfernen. Giebt eine Probe der klaren Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat keine Fällung mehr, so wird abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat zur Trockne verdampft. Den Rückstand erhitzt man zur Verjagung der Ammoniumsalze vorsichtig, so dass die Schale nicht ins Glühen kommt, weil sonst Chloralkalien verflüchtigt werden könnten, und löst in Wasser. Da die Lösung auch etwas Chlormagnesium enthält, kocht man sie mit etwas reiner Kalkmilch, filtrirt und scheidet den überschüssigen Kalk, sowie einen kleinen Rest von Baryt durch Ammoniak, Ammoniumcarbonat und eine Spur Ammoniumoxalat ab. Das Filtrat wird in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze, wie oben, vorsichtig erhitzt und schliesslich ganz schwach geglüht; nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht der Chloralkalien.

Handelt es sich um die Bestimmung des Chlorkaliums neben dem Chlornatrium, so scheidet man das Kalium durch Platinchlorwasserstoffsäure ab und bestimmt das Natrium durch Differenz; das Nähere siehe bei Kalium und Natrium. Man kann die Menge der beiden

Metalle auch auf indirectem Wege durch Ermittelung des Chlorgehaltes mittelst Titrirung bestimmen.

Anstatt der wässerigen Flusssäure kann man sich zur Aufschliessung mit Vortheil auch des Fluorammoniums bedienen. Post[1]) sowie Appert und Henrivaux[2]) verfahren zur schnellen Alkalibestimmung in Gläsern wie folgt: Man dampft 1 g des Glaspulvers mit der achtfachen Menge Fluorammonium ab und wiederholt die Operation noch einmal. Danach erhitzt man zur schwachen Rothgluth, versetzt nach dem Erkalten mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, verdampft und glüht zur Zerlegung der gebildeten Hydrosulfate. Die wässerige Lösung des Rückstandes wird, ohne zu filtriren, mit 2 g reinem, pulverförmigem Aetzbaryt versetzt, wodurch die Schwefelsäure, sowie Eisen- und ein Theil des Aluminiumhydroxyds gefällt werden. Das Filtrat befreit man durch Einleiten von Kohlensäure und darauffolgendes 10 Minuten langes Kochen vom Barytüberschuss, von Kalk und Magnesia, filtrirt und säuert mit Salzsäure an. Darauf wird zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst und die noch in Lösung befindlichen Reste von Thonerde, Baryt, Kalk und Magnesia mit etwas Ammoniumcarbonat ausgefällt. Die weitere Behandlung des Filtrates ist dieselbe wie vorhin.

2. Analyse bleihaltiger Gläser.

Man unterscheidet kalkhaltige (Halbkrystall-) und kalkfreie (Bleikrystall-) Gläser.

Halbkrystallgläser. a) Aufschliessung mit Soda. Das Verfahren ist dasselbe wie das S. 604 beschriebene; wegen der leichteren Schmelzbarkeit dieser Glassorten kann das Schmelzen ohne Anwendung des Gebläses vollzogen werden. Nach Adam leidet der Platintiegel durch den Bleigehalt nicht (ebenso wenig durch Zinn- oder Antimongehalt, vergl. Nr. 6), wenn man nicht durch einen groben Verstoss eine Reduction während des Schmelzens herbeiführt. Der zur Verhinderung der Reduction vielfach empfohlene Zusatz von Kaliumnitrat hat den Nachtheil, während des Schmelzens ein lästiges Schäumen zu verursachen und die Zersetzung der Schmelze mit Salzsäure in Platingefässen unmöglich zu machen.

Zersetzt man die Schmelze, nach S. 604, mit Salzsäure, so muss die Kieselsäure mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden, um das beigemengte Bleichlorid in Lösung zu bringen (vergl. auch S. 601). Wendet man Salpetersäure zur Zersetzung an, so erhält man leicht das gesammte Blei in Lösung, jedoch ist diese Säure bei der Ausfällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff hinderlich, weshalb Adam der Salzsäure den Vorzug giebt.

---

[1]) Chem.-techn. Analyse, II, S. 100 (1890). — [2]) Verre et Verrerie, S. 65 (1894).

Im Filtrate von der Kieselsäure fällt man das Blei durch Schwefelwasserstoff aus, wozu eventuell abgeschiedenes Chlorblei vorher durch Erwärmen in Lösung gebracht werden muss. Ueber die Löslichkeit des Bleisulfids in Salzsäure, bei Gegenwart von Chlorcalcium, vergl. S. 14, über die Bestimmung des Bleisulfids als solches S. 18. Bezüglich letzterer Bestimmung ist auch noch zu beachten, dass aus salzsaurer Lösung gefälltes Bleisulfid leicht Chlorblei enthält. Es empfiehlt sich daher, das Sulfid in Salpetersäure zu lösen und das Blei als Sulfat (S. 18) zu bestimmen.

In der vom Blei befreiten Lösung werden die übrigen Metalle, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, wie S. 605 angegeben, bestimmt.

b) Die Aufschliessung mit Flusssäure wird in der S. 606 beschriebenen Weise vorgenommen. Beim Auflösen der Sulfate in Salzsäure und Wasser bleibt der grösste Theil des Bleisulfats zurück. Es ist zu empfehlen, dasselbe nach dem Auswaschen in Ammoniumacetat zu lösen, um sich zu überzeugen, ob die Aufschliessung vollständig gewesen ist.

Das Filtrat vom Bleisulfat behandelt man mit Schwefelwasserstoff zur Fällung des gelösten Bleies und verfährt mit der vom Bleisulfid durch Filtration getrennten Lösung, nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs, zur Bestimmung der Alkalien, wie S. 606 ausgeführt wurde.

Bleikrystallglas. Die Analyse kann wie die der Halbkrystallgläser ausgeführt werden. Folgendes Verfahren führt indess rascher zum Ziele. Man bestimmt die Kieselsäure durch Aufschliessen mit Natriumcarbonat und die Alkalien durch Aufschliessen mit Flusssäure nach S. 607 und 608. Zur Bestimmung von Blei, Aluminium, Eisen (Mangan, Calcium, Magnesium) schliesst man eine dritte Probe von 1 bis 2 g mit Flusssäure auf (S. 606), versetzt aber den Trockenrückstand der Fluoride nicht mit Schwefelsäure, sondern mit concentrirter Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Der erhaltene Rückstand muss sich, wenn die Aufschliessung vollständig war, in Salpetersäure und heissem Wasser klar auflösen. Zu dieser Lösung setzt man zur Abscheidung des Bleies Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft, bis dieselbe zur Hälfte abgeraucht ist, und verfährt im übrigen nach S. 18, wobei man das Bleisulfat mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswäscht und den schliesslich zum Auswaschen der Schwefelsäure benutzten Alkohol getrennt auffängt.

Die im Filtrate enthaltenen Metalle werden wie gewöhnlich bestimmt, ausgenommen die Alkalien. Die Bestimmung der letzteren kann jedoch ebenfalls hier vorgenommen werden, wenn keine Magnesia im Glase enthalten ist. Man muss in diesem Falle aus dem vom Bleisulfat erhaltenen Filtrate den Ueberschuss an Schwefelsäure durch Abdampfen entfernen.

3. Analyse borsäurehaltiger Gläser.

Die Borsäure wird meist, aus Mangel an einer geeigneten Methode zur directen Bestimmung, aus der Differenz berechnet.

Da die Borsäure die Trennung vieler Metalle erschwert, so muss dieselbe auf irgend eine Art eliminirt werden. Am besten macht man zur Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile des Glases drei getrennte Aufschliessungen: man bestimmt in einer Probe die Kieselsäure durch Aufschliessen mit Natriumcarbonat und kann in dem sauren Filtrat von der Kieselsäure ausserdem die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle ermitteln. Eine andere, mit Flusssäure und Schwefelsäure aufzuschliessende Probe dient zur Bestimmung der Alkalien. Eine dritte Probe, welche man ebenfalls mit Flusssäure und Schwefelsäure aufschliesst, wobei die Borsäure als Borfluorid verflüchtigt wird, benutzt man, ohne die Schwefelsäure abzuscheiden, zur Bestimmung der übrigen Metalle.

Ist keine Magnesia vorhanden, welche bekanntlich bei Gegenwart von Schwefelsäure die Bestimmung der Alkalien umständlich macht, so kann man sämmtliche Metalle einschliesslich der Alkalien in der zweiten Probe bestimmen.

Will man die Metalle in der durch Natriumcarbonat aufgeschlossenen Probe bestimmen, so dampft man den, behufs Abscheidung der Kieselsäure getrockneten Rückstand zu wiederholten Malen mit Methylalkohol, den man vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt hat, ab, wodurch die Borsäure in der Form von Borsäuremethyläther verflüchtigt wird.

Die directe Bestimmung der Borsäure gründet sich auf die Abscheidung derselben als Borfluorkalium. Man schliesst das Glas durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Kaliumcarbonat auf und behandelt die Schmelze mit heissem Wasser. War dieselbe durch Kaliummanganat grün gefärbt, so setzt man dem Wasser einige Tropfen Alkohol hinzu, wodurch das Mangan gefällt wird. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus und hat nun eine Lösung, in welcher Kaliumsilicat, -borat und -carbonat, neben Kaliumaluminat enthalten ist. Nach annäherndem Neutralisiren mit Salzsäure kocht man zur Fällung von Kieselsäure und Thonerde längere Zeit mit Ammoniumcarbonat (welches die Kieselsäure in leichter filtrirbarer Form abscheidet als Chlorammonium) und filtrirt. Zur Abscheidung der noch in Lösung befindlichen geringen Menge von Kieselsäure kocht man das Filtrat mit Zinkoxydammoniak (eine Lösung von Zinkhydroxyd in Ammoniak, vergl. S. 615) und filtrirt wieder. In dem mit Flusssäure übersättigten Filtrate bestimmt man das Bor als Borfluorkalium.

Nach Jannasch[1]) leidet die vorstehende Bestimmung an Un-

[1]) Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse 1897, S. 266.

sicherheiten, weil bei der Abscheidung der Kieselsäure und Thonerde durch Ammoniumcarbonat und Zinkoxydammoniak, Borsäure mit der Thonerde gefällt wird.

Jannasch[1]) bedient sich des von Bodewig verbesserten Marignac'schen Verfahrens, welches der Hauptsache nach auf Bindung der Borsäure an Magnesia beruht. Vereinigt man dasselbe mit der unten beschriebenen, von Thaddeeff im hiesigen mineralogischen Institut ausgebildeten Methode, so gelangt man zu einer directen Bestimmung der Borsäure im Glase. Man schliesst 1 g der Substanz durch Schmelzen mit der sechsfachen Menge an Kaliumcarbonat, zuletzt unter kurzer Anwendung des Gebläses, auf und behandelt die Schmelze mit heissem Wasser (S. 604). Man filtrirt ab und wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser anhaltend aus, um sicher alle Borsäure in Lösung zu bringen. Eine Probe des unlöslichen Rückstandes löst man in Salzsäure, um sich von der vollständigen Aufschliessung zu überzeugen. Die salzsaure Lösung prüft man mit Curcumapapier auf Borsäure.

Zu dem alkalischen Borsäurefiltrate fügt man nun 5 bis 6 g reinen Salmiak (vier Fünftel des angewendeten Kaliumcarbonats) und 5 bis 10 ccm concentrirtes Ammoniak und verdampft entsprechend, worauf man die Kieselsäure und Thonerde abfiltrirt. Die Flüssigkeit muss bei dem Verdampfen stets deutlich ammoniakalisch bleiben, weil bei eintretender saurer Reaction (durch Dissociation des Chlorammoniums) Borsäureverluste entstehen. Das Filtrat versetzt man, zur Ueberführung der Borsäure in Magnesiumborat, mit der 14 fachen Menge des muthmaasslichen Borsäuregehaltes an krystallisirtem Chlormagnesium, darauf mit concentrirtem Ammoniak und verdampft zur Trockne, zuletzt unter Umrühren mit dem Platinspatel. Nachdem man die Ammoniumsalze durch vorsichtiges Glühen verjagt hat, glüht man den Rückstand noch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde mit einer kleinen Flamme, um dadurch die Borsäure vollständig in das unlösliche Magnesiumborat überzuführen. Den geglühten Rückstand wäscht man mit heissem Wasser, zuletzt auf einem kleinen Filter gut aus. Das Filtrat muss noch einmal unter Zusatz von 0,5 bis 0,75 g Chlormagnesium, 1,5 bis 2 g Salmiak und der, zur Erhaltung der neutralen Reaction nöthigen Menge Ammoniak verdampft werden. Nach dem Verglühen der Ammoniumsalze und dem Auswaschen mit Wasser erhält man noch eine geringe Menge Magnesiumborat.

Die Filter der beiden Niederschläge werden verascht und das Magnesiumborat geglüht.

Marignac bestimmt nun in diesem Rückstande nach dem Wägen die Magnesia und erhält die Borsäure aus der Differenz. Jannasch verjagt zunächst die Borsäure durch wiederholtes Eindampfen mit

---

[1]) Loc. cit.

Salzsäuremethylalkohol, bestimmt einen etwaigen Gehalt an Kieselsäure und Platin und danach die Magnesia, so dass auch dieses Verfahren, wie das Marignac'sche, auf eine Differenzbestimmung ausläuft.

Die oben erwähnte directe Bestimmung der Borsäure nach der Methode von Thaddeeff[1]) beruht auf der von Berzelius und Stromeyer angegebenen Wägung als Borfluorkalium, für dessen Abscheidung in unlöslicher Form Thaddeeff eine bestimmte Mischung von Kaliumacetat und Alkohol vorschreibt. Die Anwendung dieser Flüssigkeit setzt aber voraus, dass die Borsäure entweder als solche, oder als Kaliumsalz vorhanden ist, weil die Salze anderer Basen oder Säuren aus der alkoholischen Flüssigkeit zusammen mit dem Borfluorkalium abgeschieden würden. Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, die Borsäure zunächst aus ihren Verbindungen mit anderen Basen auszutreiben und an Kalium zu binden. Zu diesem Zwecke benutzt der Genannte die von Gooch und von Rosenbladt[2]) vorge-

Fig. 62.

schlagene Methode, welche darin besteht, die Borsäure als Methyläther zu verflüchtigen, und leitet alsdann die Dämpfe des Aethers in Kalilauge.

Fig. 62 stellt den von Thaddeeff angegebenen Destillationsapparat dar. Ein Rundkolben von 80 bis 110 ccm Inhalt, mit 2,7 cm weitem und 5,5 cm langem Halse ist durch einen dreifach durchbohrten Gummi-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 568 (1897). — [2]) Ibid. 26, 21 (1887).

stopfen verschliessbar. Die drei Durchbohrungen nehmen drei Glasröhren von 0,5 cm Durchmesser auf, von welchen das Hahntrichterrohr *a*, dessen Gesammtlänge 40 cm beträgt, bis fast auf den Boden des Kolbens reicht. Die schwach gebogene Röhre *b*, ebenfalls bis zum Boden des Kolbens reichend, ist unten verengt und dient zum Einführen von Luft in den Apparat. Zu diesem Zwecke steht dieselbe mittelst eines durch Quetschhahn verschliessbaren Gummischlauches mit einer, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Trockenflasche in Verbindung, welche ihrerseits sich an ein Gasometer anschliesst. Zweckmässig schaltet man zwischen Gasometer und Trockenflasche noch eine Waschflasche mit Kalilauge ein. Die Röhre *b* ist etwa 30 cm lang, um ein Hinausschleudern der Flüssigkeit aus dem Kolben bei starker Dampfspannung zu verhüten. Das Ableitungsrohr *c* taucht mit seinem verengten Ende in eine 1 proc. Kalilauge, welche sich in einer mit einem Platindeckel bedeckten Platinschale befindet. Das Kölbchen ist an seinem Halse in ein Stativ geklemmt und wird in ein, als Wasserbad dienendes Becherglas von 11 cm Höhe so eingestellt, dass das Wasser bis an den Hals reicht. Das Becherglas bedeckt man zur Vermeidung der Verdunstung des Wassers mit einer passend ausgeschnittenen Kupferplatte.

Nachdem man das Magnesiumborat in den Kolben gefüllt und den Apparat zusammengestellt hat, giesst man durch den Trichter eine Mischung von 10 ccm Methylalkohol und 2 bis 3 ccm concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84. Wegen der heftigen Reaction, welche bei der Vereinigung der Flüssigkeiten stattfindet, nimmt man die Mischung nicht im Kolben selbst, sondern in einem anderen Gefässe unter Abkühlung vor. Man spült die im Trichterrohre befindliche Mischung mit circa 10 ccm Methylalkohol herunter, schliesst den Glashahn und den Quetschhahn und beginnt mit dem Erwärmen des Wasserbades. Um die Operation zu beschleunigen, kann man auch das Glas gleich mit vorgewärmtem Wasser füllen.

Sobald zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt sind, lässt man fünf Minuten lang trockene Luft durchströmen und füllt alsdann weitere 10 ccm Methylalkohol ein. Bei dieser Operation ist grosse Vorsicht geboten, wenn man nicht vorher das Wasserbad entfernt und den Kolben abkühlen lässt. Setzt man den Alkohol zu der heissen Schwefelsäure, so findet eine stürmische Reaction statt: zunächst kühlt sich die Luft im Kölbchen, infolge der Verdunstung des Alkohols, stark ab und es liegt die Gefahr vor, dass die Kalilauge zurücksteigt; dann erreicht der Alkohol fast momentan seine Siedetemperatur und siedet mit einem Male stürmisch auf. Durch geschickte Regulirung des Luftstromes ist es möglich, die Gefahr des Aufsaugens der Kalilauge abzuwenden; beim Beginn der Destillation des Alkohols ist es aber doch besser, den Luftstrom zu unterbrechen, um das stürmische Kochen zu mässigen. Nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten lässt man wieder

10 bis 15 Minuten lang Luft eintreten, füllt nochmals 10 ccm Methylalkohol ein, destillirt etwa 5 bis 10 Minuten lang ohne Luftzutritt und lässt etwa eine halbe Stunde lang Luft einströmen, zunächst unter fortgesetztem Erwärmen, dann, indem man die Flamme entfernt und das Kölbchen im Luftstrome sich langsam abkühlen lässt, und schliesslich unter Entfernung des Wasserbades. Die ganze Operation nimmt höchstens zwei Stunden in Anspruch, wenn das Becherglas von vornherein mit heissem Wasser beschickt wird.

Sämmtliche Borsäure befindet sich nunmehr an Kalium gebunden in der Platinschale, und es folgt die Gewichtsbestimmung als Borfluorkalium. Man spült den Deckel der Schale, sowie das Rohrende ab und verdampft den Inhalt auf dem Wasserbade bis etwa zur Hälfte. Alsdann setzt man Flusssäure im Ueberschusse hinzu und dampft ganz ein. Gegen Ende zerstösst man die sich bildende Salzkruste und erwärmt auf dem Wasserbade so lange, bis nur noch ein ganz schwacher Geruch nach Flusssäure bemerkbar ist. Ein geringer Ueberschuss an Flusssäure ist nicht schädlich, sondern eher nützlich. Der Inhalt der Schale wird dann abkühlen gelassen und mit 50 ccm reiner Kaliumacetatlösung vom spec. Gewicht 1,14 versetzt. Man lässt die Masse eine bis zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, wobei man häufig mit einem Platinspatel umrührt und auch die grösseren Salzstücke zerkleinert, damit das Fluorwasserstoff-Fluorkalium vollständig in Lösung geht. Darauf fügt man 100 ccm Alkohol vom spec. Gewicht 0,805 hinzu, rührt gut um und lässt das Ganze 12 bis 14 Stunden stehen.

Zur Filtration bereitet man ein Filter von 9 cm Durchmesser in folgender Weise vor. Man befeuchtet dasselbe mit Alkohol, bringt es in ein Wägegläschen und trocknet es zwei bis drei Stunden lang bei 100 bis 110°. Thaddeeff hat nämlich constatirt, dass das nicht vorher mit Alkohol befeuchtete Papier nach dem Waschen mit Alkohol und erneutem Trocknen um 0,001 bis 0,002 g zunimmt. Nach dem Erkalten in einem hermetisch verschliessbaren, mit frischem Chlorcalcium beschickten Exsiccator wird das Gewicht des Filters im gut verschlossenen Wägegläschen bestimmt.

Die Filtration selbst kann in einem Glastrichter, am besten in einem gerippten, vorgenommen werden, da das Glas von dem in Kaliumacetat gelösten Fluorwasserstoff-Fluorkalium in Gegenwart der grossen Menge Alkohol beinahe nicht angegriffen wird. Man bringt den Niederschlag mit Hülfe einer mit Alkohol (spec. Gewicht 0,805) gefüllten Spritzflasche auf das Filter, und spült, ehe die Flüssigkeit durchgelaufen ist, die Schale noch viermal mit Alkohol aus. Zeigen sich nach dem Trocknen der Schale noch einige Kryställchen von Borfluorkalium, so werden dieselben mit Hülfe eines Pinsels auf das Filter gebracht. Beim Auswaschen kann der Alkohol bis fast an den Rand des Trichters aufgegossen werden, was in anbetracht des hohen spe-

cifischen Gewichtes des Salzes durchaus ungefährlich ist. Durch Heben und Fallenlassen des Trichters in den Stativring bringt man den Niederschlag in einen compacteren Zustand und befreit ihn vom grössten Theil des anhaftenden Alkohols. Die Waschflüssigkeit wird durch Verdampfen einiger Tropfen auf dem Platinblech geprüft. Schliesslich werden Filter und Niederschlag im Wägegläschen drei Stunden lang bei 100 bis 110° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsiccator das Gewicht des Borfluorkaliums, $KBFl_4$, bestimmt.

Zur Prüfung des erhaltenen Borfluorkaliums auf einen Gehalt an Fluorwasserstoff-Fluorkalium kocht man dasselbe nach dem Wägen mit Wasser aus und versetzt das Filtrat mit Chlorcalcium.

4. Analyse fluorhaltiger Gläser.

Eine Probe des Glases wird mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure aufgeschlossen und dient zur Bestimmung der Alkalien und der übrigen Metalle.

Die Bestimmung der Kieselsäure kann nicht auf die gewöhnliche Weise vorgenommen werden, weil beim Eindampfen der abgeschiedenen Kieselsäure in salzsaurer Lösung, bei Gegenwart von Fluor, Verluste durch Verflüchtigung von Siliciumfluorid stattfinden.

Die directe Bestimmung des Fluors in der Form von Fluorcalcium wird von Friedheim[1]) in folgender Weise ausgeführt:

Man schmelzt die Glasprobe mit der vierfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat. Fluorreiche Gläser werden mit der $2^1/_2$ fachen Menge reiner, geglühter und genau gewogener Kieselsäure und der 6 fachen Menge Carbonat gemischt und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden bei heller Rothgluth geschmolzen. (In der Gebläsehitze könnte Kaliumfluorid verflüchtigt werden.) Der Kieselsäurezusatz hat den Zweck, gewisse Metallfluoride, welche, wie z. B. Calciumfluorid, durch Alkalicarbonat unvollständig oder gar nicht zersetzt werden, zunächst in Silicat überzuführen, wobei alsdann sämmtliches Fluor an Alkali gebunden wird. Die Schmelze wird in der Platinschale mit Wasser ausgekocht, der Rückstand abfiltrirt (unter Anwendung eines Platin- oder Guttaperchatrichters) und mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand enthält neben Kieselsäure die Oxyde des Aluminiums und der übrigen Metalle; in Lösung befindet sich sämmtliches Fluor neben Kieselsäure und Thonerde. Letztere müssen vor der Fällung des Fluors abgeschieden werden.

Das Filtrat wird zu diesem Zwecke in der Platinschale auf das ursprüngliche Volumen eingedampft und mit Salzsäure möglichst neutralisirt, aber nicht bis zur sauren Reaction. Darauf wird Ammoniumcarbonat zugefügt und unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen

[1]) Leitf. f. d. quant. chem. Anal. 5. Aufl., S. 305 (1897).

dieses Salzes so weit eingedampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, ohne indess Salze zum Ausscheiden zu bringen. Hierdurch fallen Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd aus, welche abfiltrirt und mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser ausgewaschen werden. Um die noch in Lösung gebliebene geringe Menge Kieselsäure abzuscheiden, kocht man das Filtrat mit einer Zinkoxyd-Ammoniaklösung (S. 609), welche auf 0,1 g Kieselsäure etwa 0,01 g Zinkoxyd enthält, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Der Rest von Kieselsäure scheidet sich hierdurch als Zinksilicat neben Zinkoxyd ab und wird auf einem besonderen Filter abfiltrirt.

Das schliesslich erhaltene Filtrat enthält nun Alkalifluorid, -chlorid und -carbonat. Man misst etwa zwei Drittel desselben ab und neutralisirt diese Menge mit Salzsäure, worauf man das andere Drittel wieder hinzufügt und das Ganze so lange mit reiner Chlorcalciumlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Hierbei fällt ein aus Calciumfluorid und -carbonat bestehender Niederschlag aus, welcher leichter filtrirbar ist als Fluorcalcium allein. Man erhält die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden, um den Niederschlag körniger zu machen, und wäscht ihn zunächst durch Decantiren und schliesslich auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig aus.

Das Filter wird verbrannt und die Asche sammt dem Niederschlage erhitzt, ohne dass er ins Glühen kommt. Hierauf zersetzt man das Calciumcarbonat durch verdünnte Essigsäure, dampft zur Trockne, wäscht das Calciumacetat mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht das reine Fluorcalcium, aus dessen Gewicht der Fluorgehalt berechnet wird.

Zur Prüfung der Reinheit des Rückstandes kann man denselben durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen in Calciumsulfat verwandeln, wobei 1 Thl. $CaFl_2$, 1,7436 Thle. $CaSO_4$ liefern muss.

Die Kieselsäure befindet sich zum Theil in dem beim Auslaugen der Schmelze gebliebenen Rückstande, zum Theil in dem durch Ammoniumcarbonat abgeschiedenen Niederschlage (beide neben Thonerde) und in geringer Menge in der durch Zinkoxyd erhaltenen Fällung.

Das Filter des letztgenannten Niederschlages wird verascht und der Niederschlag nebst Asche mit Salpetersäure behandelt. Durch Abdampfen zur Trockne und Erhitzen scheidet man die Kieselsäure in gewohnter Weise ab, wäscht, glüht und bestimmt das Gewicht. Das Filtrat wird verworfen.

Die beiden anderen, Kieselsäure enthaltenden Niederschläge werden nach dem Verbrennen der Filter zusammen durch Salzsäure zersetzt, wonach die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden und bestimmt wird. Von der Summe der erhaltenen Gewichte ist die eventuell beim Aufschliessen zugesetzte Kieselsäure abzuziehen.

In dem von den beiden letzten Kieselsäureniederschlägen erhaltenen Filtrate können auch die Metalle (mit Ausnahme der Alkalien) bestimmt werden.

5. Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser.

Die Bestimmung der Phosphorsäure selbst ist weniger schwierig als die Bestimmung der Metalle neben Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure schliesst man das Glas mit Flusssäure und Schwefelsäure auf, erhitzt aber nur so lange, bis alles Siliciumfluorid und die Flusssäure verjagt sind, weil bei stärkerem Erhitzen Verlust durch Verflüchtigung von Phosphorsäure eintreten könnte. Man löst den Rückstand in Salpetersäure, verdünnt, filtrirt und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Zur Bestimmung der Alkalien muss die Phosphorsäure abgeschieden werden. Man schliesst mit Flusssäure und Schwefelsäure auf, löst den Rückstand in Salzsäure, versetzt mit einer zur Bindung der Phosphorsäure genügenden Menge Eisenchlorid, darauf mit Ammoniumacetat und kocht. Hierdurch fällt alle Phosphorsäure als basisches Eisenphosphat und der Ueberschuss an Eisen als basisches Eisenacetat aus. Im Filtrate werden die Alkalien nach Entfernung der Schwefelsäure und der anderen Metalle (S. 606) bestimmt.

Die Kieselsäure wird in einer durch Natriumcarbonat aufgeschlossenen Probe durch Zersetzen der Schmelze mit Salpetersäure bestimmt. Im Filtrate fällt man eventuell vorhandene Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe durch Schwefelwasserstoff aus. Im Filtrate von diesen Sulfiden verjagt man den Schwefelwasserstoff und scheidet die Phosphorsäure durch metallisches Zinn und Salpetersäure ab. Sind die erwähnten Metalle nicht vorhanden, so dient hierzu gleich das Filtrat von der Kieselsäure. Die vom Zinnoxyd-Zinnphosphatniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält die übrigen Metalle. Ist Zinn und Phosphorsäure gleichzeitig vorhanden, so enthält die durch Salpetersäure abgeschiedene Kieselsäure, Zinnphosphat. Dieselbe müsste alsdann mit Soda und Schwefel geschmolzen werden. Die wässerige Lösung der Schmelze wird durch Salzsäure zersetzt, wobei man das Zinn als Zinnsulfid und die Phosphorsäure in Lösung erhält.

Die abgeschiedene Kieselsäure hält überhaupt stets kleine Mengen von Phosphorsäure zurück. Zur Entfernung der letzteren digerirt man die ausgewaschene Kieselsäure längere Zeit mit verdünntem Ammoniak und wäscht aus. Da das ammoniakalische Filtrat aber etwas Kieselsäure aufnimmt, so verdampft man dasselbe auf Zusatz von Salpetersäure, löst in ganz verdünnter Salpetersäure und filtrirt die rückständige Kieselsäure ab.

6. Analyse von gefärbten Gläsern.

Als färbende Substanzen kommen in betracht: Kupfer, Silber, Gold, Cadmium, Antimon, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom, Uran, Selen, welche nach den gewöhnlichen Trennungsverfahren zu bestimmen sind. Schwierigkeiten entstehen nur, wenn gleichzeitig Borsäure, Phosphorsäure oder Fluor zugegen sind, in welchem Falle die beschriebenen Methoden angewendet werden müssen.

Bezüglich der Aufschliessung der leicht reducirbaren Metalloxyde vergl. S. 607. Bei einem Gehalte an Zinn oder Antimon ist der bei der Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure erhaltene Rückstand weder in Salzsäure noch in Salpetersäure löslich. Derselbe muss mit Soda und Schwefel geschmolzen werden.

Nach Adam verfährt man zur Reinigung der bei der Carbonataufschliessung erhaltenen Kieselsäure folgendermaassen: Man schliesst mit Natriumcarbonat auf und dampft die aufgeweichte Schmelze mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand erwärmt man mit Salzsäure und Wasser 30 Minuten lang und filtrirt die Kieselsäure ab. Das Filtrat wird in gleicher Weise nochmals abgedampft, um die gelöste Kieselsäure abzuscheiden, welche man auf dem die Hauptmenge enthaltenden Filter abfiltrirt.

Hierauf spritzt man die unreine Kieselsäure vom Filter in eine Platinschale und löst die am Papier anhaftenden Reste mit heisser Sodalösung, welche man ebenfalls in die Schale bringt. Zur Auflösung der gesammten Kieselsäure kocht man auf Zusatz von so viel 8proc. Sodalösung, dass auf 0,1 g Kieselsäure, 18 bis 20 ccm der Lösung kommen, säuert mit Salzsäure an, verjagt die Kohlensäure durch Erwärmen und scheidet nun die Kieselsäure durch zweimaliges Eindampfen ab. Dieselbe ist nach dem Auswaschen mit Wasser rein, während sich die geringen Mengen von Antimonoxyd und Bleioxyd als Chloride in Auflösung befinden und, nach dem Abscheiden durch Schwefelwasserstoff, in bekannter Weise getrennt werden können.

Es ist selbstredend, dass man in den erhaltenen Lösungen die Metalle der Schwefelwasserstoff- und der Schwefelammoniumgruppe am besten durch die betreffenden Gruppenreagentien abscheidet.

Zur Bestimmung der nur in geringer Menge vorkommenden Bestandtheile, wie Gold, Silber und Selen, müssen grössere Mengen Substanz in Arbeit genommen werden (s. S. 602).

Chrom.

Qualitativer Nachweis.

Die Lösungen der Chromoxydsalze haben entweder eine grüne oder violette Farbe; letztere geht beim Erhitzen der Lösung in die grüne über. Die grünen Lösungen enthalten Gemische von basischem und saurem Salz, während die violetten die normalen Salze enthalten.

Organische Säuren und sonstige organische Substanzen dürfen in den zu prüfenden Lösungen nicht enthalten sein, da fast sämmtliche Reactionen durch dieselben beeinträchtigt werden.

Ammoniak fällt aus den violetten Lösungen, graublaues, aus den grünen, graugrünes Chromihydroxyd, welches in überschüssigem Ammoniak sich in geringer Menge zu einer röthlichen Flüssigkeit auflöst. Kocht man aber die Lösung, so fällt alles Chrom aus.

Kali- oder Natronlauge fällen bläulichgrünes Chromihydroxyd, im Ueberschuss der Alkalien mit grüner Farbe löslich. Beim Kochen der Lösung scheidet sich der Niederschlag vollständig ab (Unterschied von der Thonerde).

Natriumcarbonat erzeugt einen grünen Niederschlag eines basischen Carbonats, im Ueberschuss des Fällungsmittels schwer löslich. Natriumphosphat erzeugt in mit Natriumacetat versetzten Lösungen eine grünliche Fällung, die beim Kochen vollständig ist. Der Niederschlag von Chromphosphat ist in fixen Alkalien, Mineralsäuren und in einem grossen Ueberschuss von kalter Essigsäure löslich; aus letzterer Lösung scheidet er sich beim Kochen wieder ab.

Versetzt man, nach Reinitzer[1]), eine Chromsulfat- oder Chromchloridlösung mit einem beliebigen Ueberschuss von Natriumacetat und kocht, so findet, gleichgültig, welchen Concentrationsgrad die Flüssigkeit hat, auch nach stundenlangem Kochen keine Ausscheidung eines Niederschlages statt, wodurch sich also die Chromoxydsalze von den Eisenoxyd- und Aluminiumsalzen wesentlich unterscheiden. Eine

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 3, 249 (1883).

derart behandelte Lösung hat nun aber in höchst auffallender Weise ihre Eigenschaften geändert: Alkalihydroxyde, Ammoniak, Schwefelammonium, Alkali- und Ammoniumcarbonat, Natriumphosphat, sowie Baryumhydroxyd und Baryumcarbonat, in beliebiger Menge zugesetzt, bewirken in der Kälte keine Fällung. Beim Kochen der Flüssigkeiten, mit Ausnahme von der mit Natriumphosphat versetzten, treten dagegen die Fällungen ein.

Dasselbe Verhalten zeigen Lösungen von ganz reinem Chromacetat.

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Verhaltens der Chromacetatlösungen bei Anwesenheit von Eisen- und Aluminiumsalzen (s. w. unten S. 623) beobachtete Reinitzer, dass man eine von anderen Salzen völlig freie Eisenacetatlösung (erhalten durch Fällung einer kalten Lösung von Ferrichlorid mit Ammoniak und Auflösen des mit heissem Wasser ausgewaschenen Hydroxyds in Essigsäure), in beliebig verdünntem oder concentrirtem Zustande, stundenlang kochen und auch eindampfen kann, ohne Fällung von basischem Ferriacetat zu erhalten. Setzt man aber ein anderes Salz, besonders ein Alkaliacetat hinzu, so fällt sämmtliches Eisen aus.

Reactionen, welche auf der Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure beruhen, sind die folgenden:

Wird eine alkalische Chromoxydlösung mit Bleisuperoxyd kurze Zeit gekocht, so enthält das gelbe Filtrat eine alkalische Auflösung von Bleichromat, aus welcher letzteres, durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure, sich als gelber Niederschlag abscheidet. Eine ähnliche, auf Oxydation mittelst Mangansuperoxyd beruhende Reaction, siehe unter: Trennung von Eisen, Chrom und Aluminium (S. 633).

Fügt man zu einer mit Natriumcarbonat versetzten Chromoxydlösung Bromwasser und erwärmt, so geht das gefällte Chromhydroxyd in Chromsäure über, und die Flüssigkeit zeigt nach Verjagen des überschüssigen Broms die gelbe Farbe der Natriumchromatlösung:

$$Cr_2(OH)_6 + 6\,Br + 5\,Na_2CO_3 = 2\,Na_2CrO_4 + 6\,NaBr + 5\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Durch Schmelzen von Chromoxyd, oder einer Verbindung desselben, mit etwas Soda und Salpeter auf dem Platinblech erhält man eine gelbe Schmelze von Alkalichromat.

Die Phosphorsalz- oder Boraxperle wird sowohl in der Oxydations- wie in der Reductionsflamme durch Chromoxydsalze grün gefärbt.

Die Chromsäure wird in den Lösungen ihrer Salze durch die folgenden Reactionen charakterisirt.

Die wässerigen Lösungen der einfach-chromsauren oder normalen Salze sind gelb, die der doppelt-chromsauren Salze oder Dichromate sind roth gefärbt. Die gelbe Farbe der Lösung eines normalen Chromats geht durch Zusatz einer Säure, infolge Bildung eines Dichromats, in die rothe oder rothgelbe über.

Chlorbaryum fällt aus Chromat und Dichromatlösungen [1]) einen gelben, pulverigen Niederschlag von Baryumchromat, sehr schwer löslich in Wasser und Essigsäure, löslich in Salz- und Salpetersäure. Während Ammoniumsalze die Löslichkeit in Wasser und Essigsäure vermehren, bewirken normales Kalium- oder Ammoniumchromat vollständige Unlöslichkeit des Niederschlages. Letzteres Verhalten des Niederschlages ist für die Abscheidung und Trennung des Baryums von Wichtigkeit (Fresenius).

Bleiacetat erzeugt in der wässerigen oder essigsauren Lösung der Chromate und Dichromate einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Bleichromat [s. Anmerk. [1])], in Essigsäure fast unlöslich, in viel Salpetersäure löslich. Kali- oder Natronlauge lösen denselben; ist die Kalilauge concentrirt, so tritt folgende Zersetzung ein:

$$PbCrO_4 + 2KOH = PbO + K_2CrO_4 + H_2O.$$

Aus dem in der Kalilauge gelöst bleibenden Bleioxyd und dem gebildeten Kaliumchromat bildet sich beim Ansäuern mit Essigsäure wieder Bleichromat.

Silbernitrat giebt mit normalem Chromat einen dunkelbraunrothen Niederschlag von Silberchromat, in Wasser fast unlöslich, besonders in Gegenwart überschüssiger Silberlösung [2]), in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich. In Kaliumdichromatlösung entsteht scharlachrothes Silberdichromat, in Wasser sehr wenig, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht löslich. [Vergl. Anmerkung [1])].

Quecksilberoxydulnitrat erzeugt mit Chromaten und Dichromaten [vergl. Anmerkung [1])] einen rothen, krystallinischen Niederschlag von Mercurochromat, löslich in Salpetersäure. Derselbe zerfällt beim Glühen in Sauerstoff, Quecksilber und Chromoxyd, welches zurückbleibt.

Giesst man in ein Probirröhrchen ca. 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd und ca. 3 ccm Aether und fügt alsdann einen Tropfen Dichromat-, oder mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuerter Chromatlösung hinzu, so färbt sich die Superoxydlösung blau (vergl. Wilson, S. 635). Diese Färbung ist wenig beständig, sie wird aber haltbarer, wenn man den die Färbung bedingenden Körper durch Vermischen der Flüssigkeiten in die Aetherschicht überführt. In Gegenwart eines Ueberschusses von

---

[1]) Schulerud [Journ. f. prakt. Chem. 127, 36 (1879)] fällte Baryum-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze mit normalem Kaliumchromat und mit Dichromat und fand bei der Untersuchung der Niederschläge, dass die mit Dichromat erhaltenen dieselbe Zusammensetzung haben wie die mit normalem Chromat erzeugten, woraus hervorzugehen scheint, dass nur die einwerthigen Metalle fähig sind, dichromsaure Salze zu bilden. Der Silberniederschlag hatte beim Fällen mit Dichromat die Zusammensetzung von Silberdichromat. Letzteres zersetzt sich aber beim Waschen mit heissem Wasser. — [2]) De Koninck und Nihoul, Revue univers. des mines [3] 16, 42 (1891).

Chromsäure wirkt das Wasserstoffsuperoxyd reducirend, und die Färbung verschwindet. Die Natur des färbenden Körpers ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Moissan[1]) hält die Substanz für eine Verbindung von Chromtrioxyd mit Wasserstoffsuperoxyd; nach Baumann[2]) und Anderen wird die Färbung durch Bildung von Ueberchromsäure, Cr_2O_7, bedingt.

Chromsäure und ihre Verbindungen verhalten sich gegen die Borax- und Phosphorsalzperle wie Chromoxyd und seine Verbindungen.

Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd.

Schwefelwasserstoff reducirt eine Lösung von normalem Chromat unter Abscheidung von Chromhydroxyd und Schwefel nach dem Schema:

$$5\,H_2S + 2\,K_2CrO_4 = Cr_2(OH)_6 + 3\,S + 2\,K_2S + 2\,H_2O.$$

Angesäuerte Lösungen werden durch Bildung des Chromoxydsalzes der betreffenden Säure grün gefärbt und gleichzeitig durch den abgeschiedenen Schwefel milchig getrübt.

Schwefelammonium fällt, besonders in der Wärme, alles Chrom als Hydroxyd, wobei die Farbe des Niederschlages anfangs bräunlichgrün ist und nach und nach grün wird; gleichzeitig wird Ammoniak frei, während der frei werdende Schwefel sich mit dem gebildeten Kaliumsulfid zu Polysulfid verbindet:

$$2\,K_2CrO_4 + 5\,(NH_4)_2S = Cr_2(OH)_6 + 3\,S + 2\,K_2S + 10\,H_3N + 2\,H_2O.$$

Concentrirte Salzsäure reducirt die Chromate in der Wärme unter Bildung von Chromchlorid und Entwickelung von Chlor, verdünnte kalte Säure allein ist ohne Einwirkung. Setzt man aber Alkohol hinzu und erwärmt, so tritt ebenfalls Reduction zu Chromchlorid ein. Die rothe oder gelbe Farbe der Lösungen geht dabei in grüne bezw. violette über. Alkalische Chromatlösungen werden durch Erhitzen mit Alkohol nicht reducirt (Unterschied von den Manganaten und Permanganaten).

Weitere Reductionsmittel sind Zink in chlorwasserstoff- oder schwefelsaurer Lösung, Zinnchlorür, schweflige Säure, sowie Weinsäure und Oxalsäure, unter Anwendung von Wärme.

Zur Erkennung von normalem Chromat in einer Lösung von Dichromat benutzt Donath[3]) folgende Reaction. Versetzt man eine Lösung von Kaliumchromat mit einer vollständig neutralen Lösung von Mangansulfat, so geht die gelbe Farbe derselben in Gelbroth über, und beim Erhitzen scheidet sich ein schwerer, krystallinischer, schwarzbrauner Niederschlag ab, welcher nach Freese[4]) die Zusammensetzung

[1]) Compt. rend. **97**, 96 (1883). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 136. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. **18**, 78 (1879). — [4]) Pogg. Ann. **140**, 253 (1870).

$Mn_2CrO_5 + 2H_2O$ hat. Kaliumdichromat giebt diesen Niederschlag nicht. Man fügt daher zu einigen Cubikcentimetern der zu prüfenden concentrirten Lösung in der Siedehitze einen Tropfen einer mässig verdünnten Mangansulfatlösung und erkennt an der Bildung des Niederschlages die Anwesenheit von normalem Chromat.

Um Dichromat in einer vorwiegend Monochromat enthaltenden Lösung nachzuweisen, bringt man einige Cubikcentimeter einer nicht sehr concentrirten Lösung von Natriumthiosulfat zum Kochen und setzt das gleiche Volumen der ebenfalls erhitzten Chromatlösung hinzu. Ist Dichromat vorhanden, so entsteht entweder sofort, oder beim weiteren Kochen ein Niederschlag oder mindestens eine deutliche Trübung von braunem Chromsuperoxyd, das nach Hintz[1]) der Zusammensetzung $Cr_4O_9H_2$ entspricht.

Der Nachweis von freier Chromsäure in einer vorwiegend Dichromat enthaltenden Lösung gründet sich darauf, dass Dichromat aus Jodkalium kein Jod ausscheidet, dass also Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit der Flüssigkeit sich nicht färbt, während die geringsten Mengen freier Chromsäure sich durch die purpur-violette Färbung des Schwefelkohlenstoffs zu erkennen geben.

Ueber die quantitative Bestimmung von Chromat und Dichromat neben einander siehe S. 635.

Qualitative Trennung des Chroms.

Enthält die Lösung Chromat, so wird letzteres im Gang der qualitativen Analyse durch Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Säure, zu Chromoxydsalz reducirt. Das Chrom ist also in allen Fällen, ebenso wie das Aluminium, als Hydroxyd im Sulfidgemenge der Schwefelammoniumgruppe enthalten und befindet sich, nach dem Abscheiden von Nickel- und Kobaltsulfid (s. S. 561), als Chlorid in der Lösung neben Zink, Mangan, Eisen und Aluminium.

Zur Trennung von diesen Metallen führt man das Chrom in Chromsäure über, welche an Alkali gebunden in Lösung bleibt, wenn man die anderen Metalle mit Natriumcarbonat fällt. Man verjagt den Schwefelwasserstoff, welcher infolge der Zersetzung der Sulfide noch in Lösung befindlich ist, durch Erhitzen, oxydirt das Eisenoxydulsalz mit etwas Salpetersäure zu Oxydsalz und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat und so viel Bromwasser, dass dieselbe stark braun gefärbt ist. Nachdem man einige Minuten schwach erwärmt hat (s. S. 619), filtrirt man den aus Carbonaten bezw. Hydroxyden von Zink, Eisen, Mangan und Aluminium bestehenden Niederschlag ab, säuert das Natriumchromat enthaltende Filtrat mit Salzsäure an, concentrirt durch Eindampfen und kocht auf Zusatz von Alkohol, wodurch das Chromat

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 370 (1873).

zu Chromchlorid reducirt wird. Aus der erhaltenen Lösung fällt man das Chrom durch Uebersättigen mit Natriumcarbonat (s. S. 618).

Ist Mangan vorhanden, so wird ein Theil desselben bei der Oxydation mit Brom zu Uebermangansäure oxydirt, welche mit in das chromhaltige Filtrat übergeht. Man erwärmt dasselbe auf Zusatz eines Tropfens Alkohol, filtrirt den Niederschlag von Manganhydroxyd ab und weist im Filtrate das Chrom, wie vorhin angegeben, nach.

Man kann auch folgendes Verfahren zur Erkennung des Chroms neben Zink, Eisen etc. einschlagen. Man lässt die von Schwefelwasserstoff und der überschüssigen Salzsäure möglichst befreite Lösung der Oxyde in eine heisse, mit Natriumcarbonat versetzte Lösung von Kaliumpermanganat einfliessen und kocht kurze Zeit, wodurch das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt wird. Man fügt alsdann einige Tropfen Alkohol hinzu, um das überschüssige Permanganat zu reduciren, und filtrirt die Hydroxyde von Eisen, Mangan etc. ab. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Chrom ist das Filtrat gelb gefärbt. Säuert man dasselbe mit Salzsäure an und fügt frisch bereitete Jodkaliumlösung hinzu, so wird Jod ausgeschieden, welches durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden kann. Die Jodkaliumlösung allein darf mit Salzsäure keine (von Jodat herrührende) Jodausscheidung geben.

Zur Nachweisung von Spuren von Chrom concentrirt man zunächst das alkalische Filtrat, säuert an und betupft mit der Lösung ein Stückchen Stärke, welches man vorher mit einer frisch bereiteten Jodkaliumlösung befeuchtet hatte. Bildung blauer Jodstärke beweist die Anwesenheit von Chrom [1]).

Giacomelli [2]) verfährt zur Auffindung geringer Mengen von Chrom neben viel Eisen und Aluminium in der Art, dass er die durch Fällung mit Ammoniak erhaltenen Hydroxyde der drei Metalle nach dem Auswaschen und Trocknen mit sehr wenig Salpetersäure und etwas Kaliumchlorat erwärmt, darauf in Wasser löst und, nach dem Ausfällen von Eisen und Aluminium durch Ammoniak, das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mittelst Bleiacetat auf Chromsäure untersucht.

Das S. 618 erwähnte Verhalten des Chromacetats ist von besonderer Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, Eisen oder Aluminium in Gegenwart von Chrom als basische Acetate auszuscheiden. Reinitzer [3]) fand nämlich, dass in diesem Falle die Passivität, welche das Chrom gegen Fällungsmittel zeigt, sich auf das Eisen und Aluminium überträgt. Die Mengen von Eisen- oder Aluminiumacetat, welche von einer gewissen Menge Chromacetat passiv gemacht werden, variiren mit der Temperatur und der Verdünnung der Lösungen. Es geht

---

[1]) Donath und Jeller, Repert. d. anal. Chem. 7, 33 (1887). — [2]) L'Orosi 18, 48 (1895). — [3]) Loc. cit.

aber aus den Versuchen Reinitzer's hervor, dass die auf die Ausfällung des Eisens und der Thonerde in Form von basischen Acetaten beruhende Trennungsmethode, bei Gegenwart von Chromoxydsalzen sowohl für die Zwecke der qualitativen als auch der quantitativen Analyse ihre Anwendbarkeit völlig verliert.

Um das Gesagte durch einen einfachen Versuch zu erläutern, kann man nach Reinitzer in folgender Weise verfahren. Man füllt eine 2 bis 3 cm hohe Schicht Eisenchloridlösung in einen Reagircylinder, setzt etwa das gleiche oder doppelte Volumen Natriumacetatlösung hinzu, so dass die Lösung tief blutroth erscheint, fügt fünf bis sechs Tropfen einer concentrirten Chromchlorid- oder -sulfatlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Beim ersten Aufkochen findet eine theilweise Fällung des Eisens statt, die aber nach wenigen Secunden wieder verschwindet, so dass man eine völlig klare, tief dunkelrothe Lösung erhält, in welcher nach dem Erkalten Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt. Durch Schwefelammonium erfolgt langsame, aber vollständige Fällung des Eisens als Schwefeleisen.

Das Verhalten der Lösung ändert sich gänzlich, wenn vor dem Kochen der Acetatlösungen Eisen in grossem Ueberschuss vorhanden ist. In diesem Falle scheidet sich sämmtliches Chrom, Eisen und Aluminium beim Kochen zusammen ab. Nach den Versuchen von F. Mayer[1]) sind ca. 5 Atome Eisen nöthig, um 1 Atom Chrom beim Kochen mit Natriumacetat niederzuschlagen. Um die nöthige Menge Eisen in die Lösung zu bringen, ohne den Ueberschuss zu gross werden zu lassen, verfährt man nach Mayer in folgender Weise. Handelt es sich darum, Eisen, Chrom und Thonerde qualitativ von Zink und Mangan zu trennen, so prüft man zunächst einen kleinen Theil der oxydirten Lösung auf Eisen. Alsdann wird der Säureüberschuss entweder durch Abdampfen verjagt oder durch Natriumcarbonat abgestumpft und die stark verdünnte Lösung mit etwas Eisenchlorid (falls letzteres nicht schon in erheblicher Menge zugegen ist) und Natriumacetat versetzt. Man kocht jetzt eine kleine Probe der Lösung einige Minuten und filtrirt. War genügend Eisen vorhanden, so ist das Filtrat vollkommen farblos und zeigt auch beim Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge keine Gelbfärbung (von gebildetem Natriumchromat). Um letztere erkennen zu können, muss man bei Gegenwart von Mangan den entstandenen braunen Manganniederschlag abfiltriren.

Enthält das Filtrat noch Chrom, so setzt man noch etwas Eisenchlorid zur Hauptlösung und wiederholt die Prüfung. Zeigt sich das Filtrat chromfrei, so ist also die nöthige Menge von Eisen zugegen und es fällt nun, wenn man die ganze Flüssigkeitsmenge etwa zehn

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2627 (1889).

Minuten lang kocht, sämmtliches Eisen, Chrom und Aluminium aus, während Zink und Mangan in Lösung bleiben.

Auf keinen Fall darf man die ganze, mit Natriumacetat versetzte Flüssigkeit kochen, ehe genügend Eisenoxydsalz vorhanden ist, weil sonst das nach dem Kochen noch etwa in Lösung befindliche Chromacetat, wie oben ausgeführt, auch die Eisenacetatlösung passiv macht, so dass auch auf nachträglichen Zusatz von Eisenchlorid weder Chrom noch Eisen ausfallen.

Um in dem erhaltenen basischen Acetatniederschlage das Chrom nachzuweisen, schmelzt man einen Theil desselben mit Soda und Salpeter.

War Phosphorsäure zugegen, so befindet dieselbe sich, falls eine zur Bindung genügende Menge Eisen zugesetzt war, ebenfalls im Niederschlage.

Mayer knüpft hieran die Bemerkung, dass ein häufig beobachteter unregelmässiger Verlauf der Trennung mittelst Natriumacetat seinen Grund darin hat, dass zum Wiederauflösen des bei der Neutralisation durch Natriumcarbonat entstandenen Niederschlages eine zu grosse Menge Essigsäure verwandt wird, weshalb man, nach Tollens, besser thut, die überschüssige Säure durch Abdampfen zu entfernen, damit ein Zusatz von Soda und Essigsäure unnöthig wird.

Zur qualitativen Trennung des Chroms von Eisen und Aluminium löst man nach H. Fresenius und Bayerlein (S. 647) den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag, welcher die Hydroxyde der drei Metalle enthält, in Salzsäure, verjagt den Ueberschuss der letzteren und erwärmt die Lösung einige Zeit mit Natriumsuperoxyd. Nachdem man das Ferrihydroxyd abfiltrirt hat, kocht man das bei Gegenwart von Chrom gelb gefärbte Filtrat zur Zersetzung des Natriumsuperoxyds, säuert mit Salzsäure an und prüft mit Ammoniak auf Aluminium.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Chroms.

Als Chromoxyd. Befindet sich das Chrom als Chromoxydsalz in Lösung, so fällt man die kochende Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak und erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Aus denselben Gründen, wie bei Aluminium, S. 563, angegeben, empfiehlt es sich, die Fällung in einer Platinschale auszuführen. Wendet man Schwefelammonium zur Fällung an, so kann die Fällung, da sie auch in der Kälte vollständig ist, in Glasgefässen geschehen. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, zuerst durch Decantation, nachher auf dem Filter, wird der Niederschlag durch Absaugen so viel wie möglich vom Wasser befreit und sammt dem Filter im Platintiegel geglüht.

Jannasch und Mai[1]) setzen der siedenden Chromoxydlösung

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1786 (1893).

etwa 2 g Hydroxylaminchlorid zu, nehmen die Schale vom Feuer und fällen mit einem mässigen Ueberschuss von Ammoniak. Unter diesen Bedingungen ist die Fällung des Chroms ohne ferneres Erhitzen vollständig, und der Niederschlag kann sofort filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden, eine Operation, welche ebenfalls durch den erwähnten Zusatz erleichtert wird.

Als Chromphosphat[1]). Kocht man die schwach saure Lösung eines grünen oder violetten Chromoxydsalzes (Chlorid, Sulfat oder Acetat, aber nicht Oxalat) auf Zusatz von Natriumphosphat und -acetat, so wird das gesammte Chrom als Phosphat gefällt. Der bei 100° getrocknete grüne Niederschlag hat die Zusammensetzung $CrPO_4 + 6 H_2O$ und ist in siedendem Wasser fast unlöslich. Man wendet aber zum Waschen besser zunächst eine heisse Lösung von Ammoniumacetat und schliesslich von Ammoniumnitrat an und wäscht, bis alles Alkali und die Essigsäure entfernt sind. Beim Glühen wird die Masse grau und ist alsdann wasserfreies Chromphosphat, $CrPO_4$ (vgl. auch S. 629).

Als Chromat. Die Chromoxydsalze können behufs quantitativer Bestimmung auf verschiedene Weise in Chromate verwandelt werden, in welchen die Menge der Chromsäure nach den unten angegebenen Methoden ermittelt wird.

1. Ueberführung des Oxyds in Säure mittelst Oxydation auf nassem Wege durch Chlor. Man leitet in die kalte Lösung des Chromsalzes in Kali- oder Natronlauge Chlor, bis die grüne Farbe gänzlich in die rothgelbe übergegangen ist, und schmelzt, zur Zersetzung des gleichzeitig gebildeten Alkalichlorats, den Rückstand der mit überschüssigem Kalium- oder Natriumhydroxyd zur Trockne verdampften Lösung im Platintiegel. Die Lösung der Schmelze enthält das Chrom als Alkalichromat.

2. Durch Brom. Man fügt die mit Brom versetzte Chromoxydlösung zu Kali- oder Natronlauge und erwärmt. Da die Oxydation auch in der Acetatlösung erfolgt und Alkaliacetat leichter rein zu erhalten ist als Hydroxyd, so zieht man diesen Weg häufig vor. Man neutralisirt die Chromlösung, wenn nöthig, mit Natriumcarbonat, fügt Natriumacetat hinzu, erhitzt und versetzt mit Bromwasser.

3. Die Umwandlung der alkalischen Lösung kann auch durch Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden.

4. Durch Bleisuperoxyd. Die alkalische Lösung wird mit überschüssigem Bleisuperoxyd erwärmt, bis sie gelb geworden ist. Die von Bleisuperoxyd abfiltrirte Lösung enthält Bleichromat, welches durch Ansäuern mit Essigsäure als solches gefällt wird (s. weiter unten).

5. Durch Kaliumchlorat. Erhitzt man ein Chromoxydsalz oder auch stark geglühtes Chromoxyd in einer Porcellanschale, die mit einem umgestülpten Trichter bedeckt ist, mit Salpetersäure vom spec.

---

[1]) Carnot, Bull. de la soc. chim. de Paris [2] 37, 482 (1882).

Gewicht 1,37, auf dem Wasserbade, und fügt nach und nach festes Kaliumchlorat hinzu, so wird in einer halben bis höchstens einer Stunde alles Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Zur Aufschliessung von Chromeisenstein ist die Methode indess nach Stoddart und Thorpe[1]) nicht geeignet.

6. Durch oxydirendes Schmelzen. Dieses Verfahren, welches speciell zur Aufschliessung des Chromeisensteins dient, wird bei der Analyse des genannten Minerals beschrieben werden (S. 635).

Hat man das Chrom nach irgend einem der angeführten Verfahren in Chromat übergeführt, so kann die Chromsäure nach einer der folgenden Methoden bestimmt werden.

1. Fällung als Mercurochromat. Die neutrale oder schwach salpetersaure Lösung wird mit einer Lösung von Mercuronitrat bis zur vollständigen Fällung versetzt und der Niederschlag nicht eher filtrirt, als bis er aus dem flockigen Zustand in den körnigen übergegangen ist. Das Waschen muss mit einer verdünnten Lösung von Mercuronitrat geschehen, weil der Niederschlag beim Waschen mit reinem Wasser gegen Ende in den colloidalen Zustand übergeht und mit dem Wasser durchs Filter läuft. Nach dem Glühen (unter dem Abzuge) bleibt reines Chromoxyd zurück.

2. Bestimmung als Baryumchromat. Die Löslichkeit des Baryumchromats in den in Frage kommenden Flüssigkeiten ist folgende:

1 Thl. Baryumchromat löst sich in ca. 87000 Thln. kaltem und in 23000 Thln. siedendem Wasser; ferner in ca. 23000 Thln. Wasser, welches 0,5 Proc. Chlorammonium, in 3670 Thln. Wasser, welches 1 Proc. Essigsäure enthält. Mit steigendem Gehalte des Wassers an Essigsäure nimmt die Löslichkeit rasch zu. 1 Thl. des Salzes löst sich in ca. 50000 Thln. 0,75 Proc. Ammoniumacetat enthaltendem, in ca. 24000 Thln. 1,5 Proc. Ammoniumacetat enthaltendem und in ca. 45000 Thln. 0,5 Proc. Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser[2]).

Die zu fällende Lösung darf daher nur schwach essigsauer sein. Eine mineralsaure Lösung muss nach dem Verjagen der Hauptmenge der freien Säure oder nach annähernder Neutralisation mit Natriumcarbonat durch Zusatz von Natriumacetat in Acetatlösung umgewandelt werden. Alsdann wird Chlorbaryum in geringem Ueberschuss zugesetzt und der Niederschlag nach etwa 12stündigem Stehen mit Wasser ausgewaschen. Das getrocknete Baryumchromat wird, nachdem man es möglichst vom Filter entfernt und letzteres getrennt eingeäschert hat, sammt der Filterasche gelinde geglüht. Sollte hierbei ein Theil des Chromats durch die Filterkohle zu grünem Chromoxyd reducirt werden, so braucht man nur etwas stärker zu glühen, wodurch das Chromoxyd in Gegenwart des dazu gehörigen Baryts sich wieder in gelbes Chromat verwandelt.

[1]) Crookes, Select Methods, S. 125. — [2]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 414, 415, 418 (1890).

In bezug auf die Löslichkeit und das Auswaschen des Baryumchromats soll hier auf die von einander abweichenden Angaben aufmerksam gemacht werden, welche in der unten, Anmerk. [1] citirten Abhandlung von Fresenius und in dem Artikel von Pearson [2]) enthalten sind. Während Fresenius die von ihm festgestellte und von Anderen bestätigte, merkliche Löslichkeit des Baryumchromats in Ammoniumacetat nebst Zahlenbelegen anführt und demgemäss auch seine Niederschläge mit Wasser auswäscht, hält Pearson das Auswaschen mit Ammoniumacetat für nöthig, weil beim Auswaschen mit reinem Wasser die Flüssigkeit gelb durchs Filter läuft und einen gelb gefärbten Rückstand, sowie mit Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag liefert. Das Ammoniumacetat schliesslich durch Ammoniumnitrat zu verdrängen, um eine theilweise Reduction des Baryumchromats beim Glühen zu verhüten, wie Fresenius [3]) vorschreibt, ist nicht rathsam, weil erstens das Baryumchromat auch in Ammoniumnitrat merklich löslich ist und zweitens etwa gebildetes Chromoxyd durch Glühen allein wieder oxydirt wird (siehe oben). Fresenius sagt auf S. 421 der citirten Arbeit ausdrücklich, dass ein Zusatz von Ammoniumnitrat die Operation nicht erleichtert, da trotzdem Reduction eintritt und durch das Verpuffen leicht Verluste entstehen.

3. Bestimmung als Bleichromat. Die Lösung des Chromats wird mit überschüssigem Natriumacetat, etwas Essigsäure und darauf mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat versetzt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird auf einem bei 100^0 getrockneten Filter abfiltrirt, bei derselben Temperatur getrocknet und besteht dann aus reinem Bleichromat.

Bestimmung der Chromsäure als Chromoxyd.

Die Reduction der Chromate zu Chromoxydsalzen behufs Bestimmung (S. 625) kann bewirkt werden:

1. durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol. Diese Reagentien werden meist zur Reduction concentrirter Lösungen angewandt. Vor der Fällung mit Ammoniak muss der Alkohol durch Erhitzen verjagt werden. Reinitzer giebt in der S. 618 citirten Abhandlung die Passivität des Chromacetats als Grund dafür an, dass nach stattgehabter Reduction erst eingedampft werden muss, ehe das Chrom mit Ammoniak gefällt werden kann.

2. Verdünnte Chromatlösungen kann man nach dem Ansäuern und Erwärmen mit schwefliger Säure oder mit Schwefelwasserstoff reduciren. Durch letzteres Reagens erhält man eine von ausgeschiedenem

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 414, 415, 418 (1890). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 108 (1870); Bestimmung des Chroms als Baryumchromat. — [3]) Quant. Analyse, §. 130.

Schwefel milchig getrübte Flüssigkeit, die man bis zur Klärung an einem warmen Orte stehen lassen muss.

3. Während Chromoxyd in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu Chromat oxydirt wird, kann man umgekehrt ein Chromat in angesäuerter Lösung durch dasselbe Reagens zu Chromoxydsalz reduciren, indem man das Wasserstoffsuperoxyd portionenweise zufügt und den Ueberschuss durch Kochen zerstört:

$$2\,K_2CrO_4 + 10\,HCl + 5\,H_2O_2 = 4\,KCl + Cr_2Cl_6 + 10\,H_2O + 4\,O_2.$$

4. Die S. 626 angeführte Fällung und Bestimmung des Chroms als Phosphat ist auch auf Alkalichromate anwendbar, wenn man gleichzeitig durch Zusatz von Natriumthiosulfat das Chromat zu Chromoxydsalz reducirt. Man verfährt in der Weise, dass man die mit Natriumphosphat, Natriumacetat und Natriumthiosulfat versetzte Chromatlösung schwach ansäuert und eine Stunde lang im Sieden erhält, wodurch alles Chrom, nebst etwas Schwefel, als Phosphat niedergeschlagen wird.

Maassanalytische Bestimmung der Chromate.

1. Mittelst Eisenoxydulsalz. Vermischt man eine angesäuerte Chromatlösung mit einer abgemessenen überschüssigen Menge von Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalt, so wird eine der Chromsäuremenge entsprechende Menge Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Diese Menge Eisenoxydul ermittelt man durch Zurücktitriren des nicht oxydirten Eisenoxyduls mittelst Kaliumdichromat (s. S. 456) und berechnet die vorhanden gewesene Chromsäure nach dem Schema

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3,$$

wonach also 6 Atome Eisen, 2 Atomen Chrom oder 2 Mol. Chromsäure entsprechen.

Zur Ausführung der Analyse setzt man zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Chromats eine abgemessene Menge Eisenoxydul-Ammoniumsulfatlösung und überzeugt sich durch Vermischen eines Tropfens der Lösung mit einem Tropfen Kaliumferricyanid auf einer Porcellanplatte, von der Anwesenheit eines Ueberschusses an Eisenoxydul. Alsdann lässt man die titrirte Kaliumdichromatlösung aus der Bürette zufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit durch Kaliumferricyanid nicht mehr blau gefärbt wird.

Anstatt die Reduction des Chromats durch eine gemessene Menge Eisenoxydulsalzlösung zu bewirken, kann man auch nach Mohr eine beliebige Menge von reinem Eisendoppelsalz in fester Form in einem Glase auf der Wage tariren, und dasselbe in kleinen Portionen in der Chromatlösung auflösen, bis ein Ueberschuss vorhanden ist. Durch Zurückwägen erfährt man die Menge des zugesetzten Eisenoxyduls und verfährt im übrigen wie vorhin (vergl. auch S. 491).

Die Zurücktitrirung des Eisenoxydulüberschusses [mit Kaliumpermanganat bietet in Gegenwart grösserer Chrommengen, wegen der grünen Farbe der Lösung, Schwierigkeiten in der Erkennung der Endreaction, es sei denn, dass man die Flüssigkeit vor der Zurücktitrirung stark verdünnt.

2. Auf jodometrischem Wege. Princip der Methode. Man kocht das Chromat mit Salzsäure, wodurch auf 2 Atome Chrom, 6 Atome Chlor frei werden:

$$2\,CrO_3 + 12\,HCl = Cr_2Cl_6 + 6\,Cl + 6\,H_2O.$$

Durch Einleiten des Chlors in überschüssige Jodkaliumlösung wird eine dem Chlor äquivalente Menge Jod frei, welche mit Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt titrirt wird.

Fig. 63.

Die Destillation und die Titrirung wird genau so ausgeführt, wie S. 388 beschrieben wurde. Ausser den dort aufgeführten Chlorabsorptionsapparaten möge hier noch der in Fig. 63 abgebildete, von De Koninck benutzte Apparat erwähnt werden, welcher sich durch seine Einfachheit auszeichnet. Die in der Volhard'schen Waschflasche enthaltene Jodkaliumlösung bietet dem Chlor eine grosse Absorptionsfläche, und ein Zurücksteigen ist unmöglich.

Die Methode von Zulkowski, bei welcher man das durch die freie Chromsäure aus Jodkalium abgeschiedene Jod direct in der Flüsigkeit titrirt, ist S. 494 beschrieben worden.

Maassanalytische Bestimmung der Chromsäure durch arsenige Säure in alkalischer Lösung

von Reichard [1]).

Wässerige Lösungen von arseniger Säure reduciren Chromsäure und Chromate bei einer Temperatur von mindestens 50°; alkalische oder ammoniakalische Lösungen reduciren schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber die Wirkung ist langsamer als bei der Reduction der Mangansäure (vergl. S. 381). Die Reaction verläuft nach dem Schema:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,As_2O_3 = 3\,As_2O_5 + 2\,K_2O + 2\,Cr_2O_3.$$

Die als Titerflüssigkeit benutzte Arsenlösung ist dieselbe, wie die auf S. 381 benutzte. Das Princip der Methode ist dasselbe wie bei der Mangantitrirung, nämlich Zusatz eines Ueberschusses von Arsen-

[1]) Chem.-Ztg. 24, 563 (1900).

lösung und Rücktitrirung desselben durch Jod oder, wie unten gezeigt wird, durch Kaliumpermanganat.

Man versetzt die Chromatlösung mit einer gemessenen Menge Arsenlösung, fügt starke Natronlauge hinzu und erhitzt längere Zeit zum Sieden. Anfänglich ist keine Veränderung der rothgelben Farbe der Lösung bemerkbar, erst allmählich färbt sich dieselbe, infolge von Auflösung des gebildeten Chromoxyds in der Natronlauge grün. Ein Theil Chromihydroxyd scheidet sich indess in Form einer gallertartigen Masse aus.

Nach erfolgter Reduction kann, wie oben erwähnt, der Ueberschuss an arseniger Säure entweder durch Jod oder durch Permanganat zurückgemessen werden.

Zur Ausführung des ersteren Verfahrens filtrirt man die Lösung am besten durch einen der bekannten cylinderförmigen Porcellantrichter mit Siebplatte unter Benutzung der Saugpumpe, wäscht den zurückgebliebenen Chromniederschlag mit siedendem Wasser aus und titrirt das Filtrat, nachdem man es nach der S. 382 angegebenen Weise neutralisirt und alkalisch gemacht hat, mit Jodlösung.

Da die Filtration aber immer zeitraubend ist, so benutzt man zum Zurücktitriren der arsenigen Säure zweckmässiger Kaliumpermanganatlösung und verfährt folgendermaassen. Man säuert die Lösung mit Schwefelsäure an; enthält dieselbe einen Theil nicht in Natronlauge gelösten Chromoxyds, so ist es nicht nöthig, die ganze Menge desselben in Schwefelsäure aufzulösen (was auffallenderweise nur schwierig zu erreichen ist). Man decantirt ab, wäscht einige Male mit siedendem Wasser nach und verdünnt die Lösung, bis sie hellgrün gefärbt erscheint. Alsdann fügt man titrirte Permanganatlösung, welche auf arsenige Säure in schwefelsaurer Lösung eingestellt wurde, hinzu, bis die eintretende Endreaction anzeigt, dass der Ueberschuss an arseniger Säure oxydirt ist. Die Endreaction ist wegen der grünlichen Farbe der Lösung nicht die bekannte Rosafärbung, sondern ein sehr charakteristischer violetter Ton, welchen man nach einiger Uebung leicht zu treffen lernt. Es empfiehlt sich, gegen Ende der Titration eine verdünntere Permanganatlösung zu verwenden.

In gleicher Weise wie die löslichen Alkalichromate lassen sich die unlöslichen Chromate der Schwermetalle, z. B. Blei-, Wismuth-, Quecksilberchromat titriren. Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung des Bleichromats, da dieses sich in Alkalien löst und das gebildete Natriumplumbat gegen arsenige Säure sich völlig indifferent verhält.

Quantitative Trennung des Chroms.

Bezüglich der Trennung des Chroms von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe gilt dasselbe, was für die Trennung der letzteren

von Aluminium (S. 564) gesagt wurde. Bleichromat zersetzt man durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure. Nach dem Verjagen der überschüssigen Säure fügt man Alkohol hinzu und filtrirt das Chlorblei auf einem bei 100° gewogenen Filter ab. Das Filtrat wird verdampft und in der Lösung des Rückstandes das Chrom mit Ammoniak abgeschieden.

Von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt und Eisenoxydul kann man Chromoxyd durch Baryumcarbonat trennen (S. 565).

Von denselben Metallen lässt sich Chrom auch in der Weise trennen, dass man die trockenen Verbindungen, welche das Eisen als Oxydul oder als Oxyd enthalten können, mit Soda oder Salpeter schmelzt und das gebildete Alkalichromat durch Kochen der Schmelze mit Wasser in Lösung bringt. Durch Erwärmen der Lösung mit etwas Alkohol scheidet man das zum Theil als Manganat und Permanganat mit in Lösung gegangene Mangan ab und hat also nach der Filtration das Chrom als Chromat in Lösung, während die sämmtlichen übrigen Oxyde auf dem Filter bleiben.

Die Trennung des Chroms von Aluminium beruht ebenfalls auf der Ueberführung des ersteren in Chromsäure; die Oxydation kann sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege bewirkt werden. Liegen die Oxyde in fester Form vor, so schmelzt man sie im Platintiegel mit dem sechsfachen Gewicht eines Gemisches von 1 Thl. Kaliumnitrat und 2 Thln. Natriumcarbonat. Man kann nun nicht etwa die Schmelze einfach in Wasser lösen und die mitgelöste Thonerde durch Ammoniak fällen, weil durch die Bildung von Alkalinitrit ein Theil der Chromsäure zu Chromoxyd reducirt worden ist, welches mit der Thonerde ausfallen würde. Man könnte diese Reduction vermeiden, wenn man anstatt Kaliumnitrat, Kaliumchlorat nehmen würde. Dieses Salz verliert indess in der Schmelzhitze seinen Sauerstoff schneller als das Nitrat, so dass, wenn es sich um Oxydation von stark geglühtem Chromoxyd handelt, der Schmelzprocess nicht lange genug durchgeführt werden kann.

Man erhitzt daher die Schmelze mit Wasser und Salzsäure in einer Porcellanschale und fügt während des Eindampfens kleine Mengen von Kaliumchlorat hinzu, um die salpetrige Säure zu zerstören. Zuletzt zersetzt man auch die überschüssige Salzsäure, welche ihrerseits reducirend auf die Chromsäure wirken könnte, durch überschüssiges Kaliumchlorat, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Die noch im Filtrate enthaltene Thonerde wird durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat abgeschieden.

Befinden sich die Oxyde in Lösung, so macht man mit Kali- oder Natronlauge alkalisch und leitet Chlor ein, bis die grüne Farbe der Lösung in die reingelbe übergegangen ist, wobei die Thonerde zum Theil schon abgeschieden wird. Alsdann verjagt man das überschüssige Chlor durch Erwärmen und digerirt mit Ammoniumcarbonat, bis die Thonerde gänzlich abgeschieden ist.

Die Oxydation kann ferner nach S. 626, 2. durch Brom in der Lösung der Acetate bewerkstelligt werden, wobei man die Flüssigkeit durch zeitweiligen Zusatz von etwas Natriumcarbonat fast neutral erhält.

Sollte in allen diesen Fällen die abfiltrirte und gewaschene Thonerde von Alkalichromat gelb gefärbt erscheinen, so wäscht man sie auf dem Filter mit etwas Ammoniak und nachher mit Wasser, verdampft aber zur Vorsicht die Lösung in der Platinschale, um etwa durch Ammoniak in Lösung gebrachte Thonerde abzuscheiden.

Nach Carnot (vergl. S. 626 und 629) besteht die einfachste und schnellste Trennung des Chroms vom Aluminium darin, dass man das Chrom in Alkalichromat verwandelt, die Lösung mit Essigsäure schwach ansäuert und auf Zusatz von Natriumphosphat und eines Ueberschusses von Natriumacetat kocht. Hierdurch wird alle Thonerde als Phosphat niedergeschlagen (S. 568). Nachdem man dieselbe abfiltrirt hat, fügt man Natriumthiosulfat zur Lösung und eventuell noch etwas Phosphat und kocht von neuem, wodurch das Chrom als Phosphat gefällt wird (S. 629).

Trennung von Eisen, Chrom und Aluminium

nach Marchal und Wiernik[1]).

Die S. 626 und 627 angeführten Oxydationsverfahren genügen nach den genannten Autoren nicht, wenn es sich um Bestimmung oder sogar nur um qualitativen Nachweis von geringen Mengen Chrom neben grossen Mengen von Aluminium handelt. Die folgende Methode gründet sich auf die von Kynaston[2]) nachgewiesene Eigenschaft des frisch gefällten Mangansuperoxyds, aus einer Lösung von Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd alles Eisen auszufällen, und auf die von Marchal und Wiernik beobachtete Thatsache, dass hierbei gleichzeitig alles Chromoxyd mit äusserster Leichtigkeit zu Chromsäure oxydirt wird.

Mangansuperoxyd stellt man sich durch Wechselzersetzung von Mangansulfat mit Kaliumpermanganat in molecularem Verhältniss dar.

Zunächst ist die Reaction für den qualitativen Nachweis in der Art zu benutzen, dass man die zu untersuchende Lösung mit einer geringen Menge des frisch bereiteten Superoxyds erwärmt; die filtrirte Lösung zeigt die gelbe Farbe der Chromsäurelösung und kann durch Wasserstoffsuperoxyd näher geprüft werden. Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich z. B. Chrom in Aluminiumsulfat des Handels, welches aus chromhaltigem (irländischem) Bauxit hergestellt ist, nachweisen.

Behufs quantitativer Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom verfährt man folgendermaassen. Die schwefelsaure oder auch neutrale

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 511. — [2]) Fischer's Jahrbuch 1883, S. 431.

chlorwasserstoffsaure Auflösung der Metalle wird mit Natriumcarbonat bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages neutralisirt, letzterer durch einen Tropfen Salz- oder Schwefelsäure gelöst, mit frisch gefälltem, ausgewaschenem Mangansuperoxyd versetzt und etwa zehn Minuten lang gekocht. War die zugesetzte Menge, die man von vornherein nicht zu gross nimmt, genügend, so zeigt die Flüssigkeit nach der Klärung eine rein gelbe Farbe und ein Tüpfelversuch mit Ferrocyankalium die Abwesenheit von Eisen. Erweist sich der Zusatz als ungenügend, so fügt man noch eine geringe Menge Superoxyd hinzu und kocht nochmals einige Minuten. Das Filtrat enthält schliesslich alles Chrom als Chromsäure, die Thonerde und etwas Mangan, von welch letzterem um so weniger gelöst wird, je neutraler die mit Superoxyd versetzte Flüssigkeit ist. Der Niederschlag enthält sämmtliches Eisenoxyd und Mangansuperoxyd. Derselbe wird in Salzsäure gelöst und zur Bestimmung des Eisens die Trennung nach der Acetatmethode ausgeführt. Das basische Eisenacetat wird in Salzsäure gelöst und die Fällung des Eisens mit Ammoniak bewirkt.

Aus dem Filtrate fällt man durch Ammoniak in der Siedehitze Thonerde und Mangan aus, wonach man die beiden Metalle in derselben Weise, wie vorhin Eisen und Mangan, trennt. Zeigt sich die salzsaure Lösung der Acetate grün gefärbt, so war die zugesetzte Menge Superoxyd ungenügend, und die Trennung muss in dieser Lösung wiederholt werden. Auch bei Anwendung von nicht ganz frisch gefälltem Superoxyd bleibt etwas Chrom in Lösung.

Das die gesammte Chromsäure enthaltende Filtrat wird schliesslich in bekannter Weise reducirt, wonach man das Chromhydroxyd mit Ammoniak ausfällt.

Die elektrolytische Trennung des Chroms von Eisen wird in ähnlicher Weise vollzogen, wie die des Aluminiums. Man bildet durch Zusatz von etwa 8 g Ammoniumoxalat zur Lösung der Oxydsalze, die Doppelsalze, und elektrolysirt bei etwa 60° mit einer Stromdichte von ein bis zwei Ampères und ca. 3,5 Volt Elektrodenspannung drei bis fünf Stunden lang. Das Eisen schlägt sich als solches nieder, während das Chromoxydsalz vollständig zu Chromat oxydirt wird. Das gefällte Eisen zeichnet sich bei Gegenwart von Chrom durch besonders lebhaften Glanz aus (Classen).

Die vom Eisenniederschlage abgegossene Lösung wird zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats gekocht, worauf man die Chromsäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol reducirt und das Chromoxyd mit Ammoniak fällt.

Befinden sich Eisen, Thonerde und Chromoxyd nebeneinander in Lösung, so elektrolysirt man, wie vorhin angegeben, um das Eisen als Metall auszufällen und das Chromoxyd in Chromat überzuführen. Zur Trennung von Aluminium und Chrom kocht man die abgegossene Flüssigkeit, bis dieselbe nur noch schwach nach Ammoniak

riecht (vergl. übrigens S. 563), filtrirt das Aluminiumhydroxyd ab und fällt im Filtrate die Chromsäure entweder nach S. 627 oder, nach vorheriger Reduction, als Hydroxyd (Classen).

Zur Bestimmung der relativen Mengen von Chromat und Dichromat in einem Gemisch bedient sich Wilson[1]) des Lackmoids als Indicator. Dieser Farbstoff, welcher sich im allgemeinen gegen Säuren und Basen wie Lackmus verhält, hat die Eigenschaft, gegen Dichromat neutral und gegen Chromat alkalisch zu reagiren. Blaues Lackmoidpapier bleibt daher beim Titriren einer Lösung des Gemisches mit $^1/_2$-Normalschwefelsäure so lange unverändert, bis sämmtliches Chromat in Dichromat umgewandelt und ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist.

Eine zweite Methode gründet sich darauf, dass die an Aether übertragbare blaue Färbung, welche Wasserstoffsuperoxyd mit Chromsäure giebt, erst auftritt, wenn ein geringer Ueberschuss an Säure vorhanden ist. Nach Wilson löst man 5 g der Substanz in etwa 50 ccm Wasser und überschichtet mit einigen Cubikcentimetern Aether. Die Spitze der Bürette muss lang sein und durch einen Stopfen gehen, der das Schüttelgefäss lose schliesst. Man giebt nun unter Schütteln Normalschwefelsäure zu, bis die Aetherschicht die blaue Farbe annimmt. Ist das angewandte Wasserstoffsuperoxyd sauer, so muss die Menge der Säure bestimmt und in Anrechnung gebracht werden. Die Resultate fallen für das Chromat etwas zu hoch aus, genügen aber für praktische Zwecke. So fand Wilson in einem Gemisch von 2,508 g Kaliumchromat und 1,034 g Kaliumdichromat, 2,527 g des ersteren Salzes.

Specielle Methoden.

Analyse des Chromeisensteins.

Ein Aufschliessungsmittel für dieses hauptsächlieh aus Chromoxyd und Eisenoxydul (neben Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia, Mangan und Kieselsäure) bestehende Erz, welches mit Sicherheit zu arbeiten gestattet, giebt es nicht. Man muss vielmehr Vorversuche machen, um das, je nach der Natur der Substanz, geeignete Verfahren zu wählen. Von grosser Wichtigkeit ist die höchst feine Zertheilung der Probe. Die ausgedehnteste Anwendung zum Aufschliessen findet das Natriumsuperoxyd. Die meisten Methoden bestehen in oxydirendem Schmelzen. Daneben giebt es auch in einigen Fällen anzuwendende Verfahren, welche die Oxydationsstufen der Bestandtheile unverändert lassen, wie

[1]) Chem.-Ztg. 14, Rep. 39 (1890).

das Aufschliessen mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure in zugeschmolzenem Glasrohre.

Das Schmelzen mit Natriumhydroxyd und -superoxyd geschieht in derselben Weise, wie dies bei der Analyse von Ferrochrom, S. 493, beschrieben wurde. Man wendet 0,3 bis 0,4 g der höchst fein zertheilten Probe (siehe S. 493) an. Das Schmelzen kann auch im Nickeltiegel oder, da Kupfer leichter zu entfernen ist, im Kupfertiegel vorgenommen werden. Die bei der Aufschliessung verschiedener Chromeisenerze erhaltenen Rückstände erweisen sich stets als chromfrei und lösen sich in heisser Salzsäure (1:1) vollkommen auf (vergl. auch Spüller und Kalmann S. 493).

Die Aufschliessung mittelst Natriumsuperoxyd wird auch von Saniter[1]) und von Rideal und Rosenblum[2]) empfohlen. Dieselbe hat den Vorzug, dass sie ausser Alkali (falls die angewandten Natriumoxyde rein waren) keinen anderen Körper in die Analyse einführt, und eignet sich aus diesem Grunde zur vollständigen Analyse des Minerals ebenso gut, wie zur alleinigen Bestimmung des Chroms.

Die Anforderung, welche für letzteren Zweck an das Aufschliessungsmittel gestellt wird, ist hauptsächlich die, das Chrom, behufs maassanalytischer Bestimmung, in der Form von Alkalichromat zu liefern. Diese Bedingung erfüllen mehrere Schmelzmethoden, welche auf der Anwendung von Kalk oder Magnesia oder Borax enthaltenden Gemischen beruhen.

Das von Britton eingeführte Gemisch von Natronkalk und Kaliumchlorat wendet Reinhardt[3]) in folgender Weise mit gutem Erfolge an. Man trocknet feinkörnigen Natronkalk durch schwaches Erhitzen in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren und verreibt die noch heissen Körner im Achatmörser aufs feinste. Alsdann fügt man zu je 3 g des Pulvers, 1 g fein geriebenes Kaliumchlorat, mischt die Substanzen mittelst des Glaslöffels innig und hebt das Gemisch im Exsiccator auf.

Zur Aufschliessung mengt man 0,5 g des fein gepulverten Chromeisensteins mit 4 g des Schmelzgemisches im Platintiegel und erhitzt bei bedecktem Tiegel ca. $1^1/_2$ Stunden über dem Gebläse. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel sammt dem zusammengesinterten Inhalt (vergl. S. 604, De Koninck) und dem Deckel in ein Becherglas und erhitzt auf Zusatz von 200 ccm Wasser, bis die Schmelze zerfallen ist. Danach übersättigt man mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19, erwärmt, bis alles, mit Ausnahme von Kieselsäureflocken, gelöst ist, und bringt die Lösung auf 1 Liter.

Die Titrirung der Chromsäure geschieht durch Reduciren eines abgemessenen Volumens der Lösung mit überschüssigem Eisenoxydul-

---

[1]) Stahl und Eisen 15, 870 (1895); Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 15, 155 (1896). — [2]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 14, 1017 (1895). — [3]) Chem.-Ztg. 13, 430 (1889).

salz und Zurücktitriren des Ueberschusses an Eisenoxydul durch Permanganat. Die Titrirung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung erfordert einen Zusatz von Mangansulfat (s. S. 447); ausserdem setzt Reinhardt Phosphorsäure hinzu, um den durch die Oxydation des Eisenoxyduls erzeugten gelben Farbenton der Lösung wegzunehmen und dadurch die Endreaction deutlicher zu machen (vergl. S. 455, wo die Herstellung der Lösung angegeben wurde).

Die Eisenoxydullösung bereitet man durch Auflösen von 25 g Eisenvitriol in 500 ccm Wasser, unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4); zu der filtrirten Lösung setzt man 250 ccm concentrirte Schwefelsäure und füllt nach dem Erkalten zu 1 Liter auf.

Das Verhältniss der Chamäleonlösung (6 g Salz im Liter) zur Eisenlösung wird in folgender Weise festgestellt. Man füllt in eine etwa 2 Liter fassende halbkugelförmige Steingutschale (oder auch Porcellanschale) $1\frac{1}{2}$ Liter gewöhnliches Wasser, fügt 60 ccm der Manganlösung hinzu und röthet die Flüssigkeit schwach mit Permanganat. Alsdann giebt man 50 ccm Eisenlösung hinzu und titrirt mit Permanganat bis zu dem vorhin erzeugten rosa Farbenton. Die verbrauchten Cubikcentimeter Permanganat werden mit m bezeichnet.

Man röthet wieder $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser, dem man 60 ccm Manganlösung zugefügt hat, mit Chamäleon, giebt 250 ccm der Chromatlösung hinzu, darauf 50 ccm Eisenlösung und titrirt wieder mit Permanganat. Hierbei wird keine reine Rosafärbung erzielt, indem die grüne Chromoxydlösung mit dem die Endreaction hervorbringenden Tropfen Chamäleonlösung eine violette Farbe hervorruft. Werden hierbei n ccm verbraucht und entspricht 1 ccm Chamäleon q g Eisen, so berechnet sich die Menge des Chromoxyds, welche in 250 ccm der reducirten Chromatlösung vorhanden ist, wie folgt.

Zur Reduction der in 250 ccm Chromatlösung enthaltenen Chromsäure werden verbraucht $(m - n)\,q$ g Eisen.

Da nun nach dem Schema:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3$$

6 . 55,88 g Fe, 152,78 g Cr_2O_3 entsprechen, so entsprechen die verbrauchten Gramm Eisen $\frac{152,78}{335,28}(m - n)\,q$ g Cr_2O_3.

Bezeichnet p das Gewicht Substanz, welches in 250 ccm titrirt wurde, so ist der Chromoxydgehalt des Erzes in Procenten:

$$\frac{152,78 \,.\, 100}{335,28} \cdot \frac{(m-n)\,q}{p} \text{ Proc. } Cr_2O_3.$$

Enthält der Chromeisenstein Mangan, so entwickelt die in der Schmelze gebildete Mangansäure resp. Uebermangansäure mit Salzsäure Chlor, welches oxydirend auf Ferrosulfat einwirkt. In diesem Falle würde das Resultat zu hoch ausfallen, wenn man nicht die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt.

Ein im Natronkalke häufig vorkommender Eisengehalt ist indess ohne Einfluss auf das Resultat.

Die Methoden der Aufschliessung, bei welchen Gemische von Kalkhydrat und Natriumcarbonat, von Magnesia und Aetznatron zur Anwendung kommen, beruhen alle auf demselben Princip, das Chromoxyd zu Alkalichromat zu oxydiren, dabei aber ein vollständiges Schmelzen der Masse zu verhindern, damit nicht das schwere Erzpulver auf den Boden des Tiegels sinken kann, sondern während der ganzen Operation in der oxydirenden Masse gleichförmig vertheilt bleibt.

Eine von Dittmar empfohlene Mischung, welche zum wirklichen Schmelzen kommt, besteht aus 2 Thln. geschmolzenem und danach gepulvertem Borax und 3 Thln. Kaliumnatriumcarbonat. 0,5 g Erzpulver wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge des Gemisches im Platintiegel geschmolzen; die geschmolzene Masse muss so lange mittelst eines Platindrahtes umgerührt werden, bis das Erz aufgelöst ist. Danach wird die Masse noch $^3/_4$ Stunden lang bei Luftzutritt im Fluss erhalten.

Handelt es sich um eine vollständige Analyse des Minerals, so schmelzt man nach Christomanos ca. 0,5 g desselben mit der zehnfachen Menge von Natriumcarbonat, am besten in einem flachen Platinschälchen, um die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu erleichtern. Eine vollständige Aufschliessung wird nach etwa zweistündigem Schmelzen in heller Rothgluth (über dem Gebläse) erreicht (vergl. übrigens S. 640), aber die Schale wird dabei angegriffen, und es geht Platin in die Schmelze über.

Jannasch schmelzt in einem grossen Platintiegel und leitet, sobald die Schmelze ruhig fliesst, Sauerstoffgas durch den Deckel ein. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser gekocht, bis die Lösung rein gelb geworden ist, und der Rückstand vollkommen ausgewaschen. Das Filtrat enthält ausser Natriumchromat noch Natriumaluminat und -silicat, eventuell auch Titansäure.

Man säuert mit Salzsäure an, fällt das Platin mit Schwefelwasserstoff aus und scheidet im Filtrate die Kieselsäure durch Eindampfen ab. Der Rückstand wird in Salzsäure und Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt und mit Bromwasser erwärmt, um das beim Eindampfen mit Salzsäure gebildete Chromoxyd wieder zu oxydiren. In der filtrirten Lösung fällt man das Chrom, nach vorhergegangener Reduction durch schweflige Säure, oder durch Salzsäure und Alkohol, mit Ammoniak.

Der Rückstand, welcher beim Auslaugen der Schmelze geblieben ist, wird mit dem Niederschlage, welcher auf Zusatz von Natriumcarbonat entstanden ist, vereinigt und in Salzsäure gelöst. Die Trennung der in dieser Lösung enthaltenen Körper, Eisen, Aluminium, Mangan, Magnesium, Calcium, geschieht nach den gewöhnlichen Methoden.

Soll bei der Aufstellung der Analyse des Chromeisensteins das Eisen in seinen Oxydationsstufen aufgeführt werden, so ist eine

directe Bestimmung des Eisenoxyduls neben etwa vorhandenem Oxyd erforderlich. Zu diesem Zwecke schmelzt man ca. 0,5 g des fein gepulverten Minerals mit 10 ccm Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,34 in ein Glasrohr ein und erhitzt das Rohr zehn Stunden lang in einem Paraffinbad bei 250 bis 300°. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze des Rohres ab, giesst den Inhalt in Wasser und titrirt das Eisenoxydul mit Kaliumpermanganat.

Jannasch[1]) hat mit Erfolg Chromeisensteine verschiedener Herkunft durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck aufgeschlossen. Da aber bei dieser Behandlung die Glasröhre selbst stark angegriffen wird, so bringt Jannasch die aufzuschliessende Substanz nebst der Salzsäure in ein besonderes Platingefäss und letzteres in die Druckröhre. Fig. 64 stellt das Platingefäss in einem Drittel der natürlichen Grösse dar, wie es von Heraeus in Hanau nach den Angaben des Autors geliefert wird. Dasselbe besteht aus einer mit einem kapselförmigen Deckel verschliessbaren Röhre; in den Deckel ist ein kurzes, beiderseitig offenes Röhrchen eingelöthet, welches mit einer Oese für einen daran zu befestigenden Platindraht versehen ist, mit Hülfe dessen der Apparat in die Glasröhre eingesenkt und aus derselben herausgezogen werden kann.

Fig. 64.

Man füllt etwa 1 g des fein gepulverten und gebeutelten Minerals nebst 2 g Chlorammonium und 10 ccm concentrirter Chlorwasserstoffsäure in das Rohr, mischt mit Hülfe eines Platindrahtes gut durch und senkt den mit der Kapsel verschlossenen Apparat in ein unten zugeschmolzenes, schwer schmelzbares Glasrohr von mindestens 2 mm Wandstärke und 22 mm lichter Weite. Alsdann giesst man in das Glasrohr so viel concentrirte, mit Salmiak gesättigte Salzsäure, dass das Platinrohr etwa bis zur Hälfte seiner Höhe von der Säure umgeben ist, wobei letztere sich aber nicht capillar bis an den Rand der Kapsel hinaufziehen darf. Nachdem man die Glasröhre an der Oeffnung durch Ausziehen stark verengt hat, verdrängt man die Luft in derselben, und auch im Platinrohr, durch Kohlensäure, um die Auflösung von Platin möglichst zu verhindern, und schmelzt dann die Spitze des Glasrohres zu.

Das so vorgerichtete Rohr wird acht bis zehn Stunden lang auf 250 bis 260° erhitzt, danach erkalten gelassen und geöffnet. Da nach dem Erkalten fast kein Ueberdruck im Glasrohr herrscht, so sind die Vorsichtsmaassregeln, welche Operationen, unter Druck ausgeführt, erheischen (Ausziehen des Rohres zu einer capillaren Spitze und behutsames Oeffnen der letzteren), nicht nöthig.

Der Inhalt des Platinrohres wird in einer Platinschale einfach zur

[1]) Prakt. Leitfaden, S. 193, 240 (1897)

Trockne verdampft, wobei die Kieselsäure, ohne schärferes Trocknen, unlöslich wird. Dieselbe befindet sich aber in einem Zustande so feiner Vertheilung, dass man das Abfiltriren und Auswaschen mit ganz verdünnter heisser Salzsäure auf einem doppelten Filter vornehmen muss. Bei der Verflüchtigung der Kieselsäure mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure erhielt Jannasch stets geringe Rückstände (0,2 bis 0,7 Proc.), auf welche daher bei genauen Analysen Rücksicht zu nehmen ist, da dieselben neben Gangart auch etwas unzersetztes Mineral enthalten können.

Wie sehr verschieden sich die Chromeisensteine gegen die Aufschliessungsmittel verhalten (vergl. S. 635), geht auch aus der S. 636 erwähnten Veröffentlichung von Reinhardt hervor, nach welcher ein Mineral durch mehrstündiges Erhitzen mit Natriumcarbonat (S. 638) nur theilweise zersetzt wurde, während die Substanz durch zweistündiges Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat vollständig aufgeschlossen werden konnte. Letztere Methode eignet sich, wenn sie zur vollständigen Aufschliessung führt, ebenfalls zur Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile des Chromeisenerzes.

Man verfährt in der Weise, dass man etwa 6 g Kaliumhydrosulfat in einem geräumigen Platintiegel zum Schmelzen bringt, und so lange erhitzt, bis das Wasser verjagt ist und die Masse sich in ruhigem Fluss befindet. Nachdem dieselbe erkaltet ist, bringt man ca. 0,5 g des Erzpulvers auf die Schmelze und erhitzt vorsichtig, um Verluste durch Schäumen zu vermeiden, so lange, bis alles gelöst ist. Zuletzt steigert man die Hitze so weit, dass das Ferrisulfat sich zu zersetzen beginnt, und lässt erkalten. Danach bringt man etwa 6 g eines Gemisches von 2 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat in den Tiegel und schmelzt noch etwa eine halbe Stunde lang in heller Rothgluth, wonach das Chrom in Alkalichromat verwandelt ist.

Vollständige Analyse des Ferrochroms

nach R. Fresenius und Hintz [1]).

Während die S. 492 beschriebenen Methoden für die Bedürfnisse der Praxis aufgestellt wurden, ist im Nachstehenden ein Analysengang angegeben, welcher sämmtliche Bestandtheile, welche in Eisenchromlegirungen vorkommen können, berücksichtigt. Die Methode wurde an einem Product erprobt, welches sich in Salzsäure nur nach wochenlangem Erhitzen mit der Säure lösen liess.

Das Verfahren geht davon aus, behufs Isolirung und Bestimmung der Schlacke, die sämmtlichen übrigen Bestandtheile durch wiederholtes Erhitzen im Chlorstrome zu verflüchtigen, bezw. löslich zu machen und den bei der Schlacke zurückbleibenden Kohlenstoff zu verbrennen.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, 28 (1890).

Eine Bestimmung des letzteren, sowie des Phosphors und Schwefels, geschieht in besonderen Proben, während die Metalle in den bei der Chlorbehandlung erhaltenen Producten bestimmt werden.

1. Bestimmung der Schlacke. Der Zersetzungsapparat besteht der Reihe nach aus einem Chlorentwickler, den Trockenflaschen und einem im Gasofen liegenden, schwer schmelzbaren Glasrohr (vergl. S. 535), dessen Austrittsende rechtwinklig umgebogen ist und in ein Peligotrohr führt; hieran schliessen sich eine Woulf'sche Flasche und an diese zwei andere Peligotröhren an. Das überschüssige Chlor wird ins Freie oder in Kalkhydrat geleitet. Die vier Vorlagen enthalten Wasser, das Einleitungsrohr an der Woulf'schen Flasche führt in diese nur bis nahe an die Oberfläche des Wassers.

Man bringt ca. 5 g des Chromeisens in einem Porcellanschiffchen in das Glasrohr an eine Stelle, welche vom Eintrittsende etwa 20 cm, vom Austrittsende 40 cm entfernt ist, und leitet trockenes Chlor durch den Apparat. Nachdem alle Luft durch Chlor verdrängt ist, erhitzt man das Schiffchen zur Verflüchtigung der Chlorverbindungen ganz allmählich, erwärmt aber den zwischen Schiffchen und Absorptionsapparat liegenden Theil des Glasrohres nur so weit, dass der grösste Theil des sublimirten Eisenchlorids sich in demselben ablagern kann. Die Zersetzung dauert drei bis vier Stunden; nach Beendigung derselben lässt man erkalten.

Da das im Schiffchen gebliebene oder in das Glasrohr sublimirte Chromichlorid in Wasser fast unlöslich, in chromochloridhaltigem Wasser aber löslich ist (vergl. S. 537), so muss ein Theil des ersteren durch Glühen in Wasserstoff zu Chromochlorid reducirt werden. Zu diesem Ende ersetzt man die vier Vorlagen durch ein etwas Wasser enthaltendes Peligotrohr, verdrängt zunächst das noch im Glasrohr befindliche Chlor durch trockene Kohlensäure und leitet dann sauerstofffreies, getrocknetes Wasserstoffgas hindurch, während man das Schiffchen und die Stelle, an welcher das rothviolette Chromichlorid sich sublimirt hat, andauernd zum gelinden Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten zieht man das Schiffchen aus dem Rohre heraus, behandelt seinen Inhalt mit Wasser, trocknet das abfiltrirte Unlösliche und fügt die Filterasche hinzu.

Der Rückstand enthält, neben der Schlacke, noch unzersetztes Chromeisen, Manganchlorür, zuweilen ungelöste Verbindungen des Chlors mit Eisen und Chrom, und hauptsächlich den gesammten, gebundenen und graphitischen Kohlenstoff. Man verbrennt zunächst den Kohlenstoff durch Erhitzen des in das Schiffchen zurückgebrachten Rückstandes im trockenen Sauerstoffstrome (vgl. S. 540), wonach eine zweite Behandlung im Chlorstrome zur gänzlichen Entfernung der Metallverbindungen erforderlich ist. Bevor man aber hierzu übergeht, ist ein reducirendes Erhitzen im Wasserstoffstrome nöthig, um etwa noch vorhandenes Eisenoxyd zu reduciren, da dieses mit Chlor kein Eisenchlorid bildet.

Danach schiebt man das Schiffchen wieder in eine zur Chlorbehandlung wie oben vorgerichtete Röhre, unter Benutzung derselben vier Vorlagen, und erhitzt aufs neue im luftfreien Chlor, bis sich kein Sublimat mehr bildet und der Inhalt des Schiffchens rein weiss geworden ist. Die mit heissem Wasser gewaschene Schlacke wird geglüht und gewogen und, falls ihre Menge erheblich ist, wenn nöthig, weiter untersucht.

2. Bestimmung des Siliciums und der Metalle. Diese Körper befinden sich theils in den Vorlageflüssigkeiten, theils in den beiden Röhren, welche zur Chlorbehandlung gedient haben. Um das in der zweiten dieser Röhren enthaltene Chromichlorid löslich zu machen, erhitzt man zunächst das Sublimat im Wasserstoffstrome und löst nun den Inhalt der beiden Röhren in derselben Menge Wasser, welche man vorher mit einer gemessenen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1,1) versetzt hat, worauf man diese Lösung mit dem Inhalte der sämmtlichen Vorlagen und dem Waschwasser der Schlacke vereinigt.

Wird keine klare Lösung erhalten, so filtrirt man und schmelzt den ausgewaschenen Rückstand sammt der Filterasche in einer Platinschale mit einem Gemenge gleicher Theile von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat. Die Schmelze wird zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zersetzt und der Abdampfrückstand mit einer gemessenen Menge Salzsäure, von genannter Stärke, und Wasser aufgenommen. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand (*a*) wird aufbewahrt, die Lösung aber zur Hauptlösung gefügt.

Man wägt nun die Lösung, um annähernd zu wissen, welchen Procentgehalt dieselbe an Salzsäure enthält (die Menge der letzteren ist bekannt), und fügt nach und nach eine berechnete Menge Natriumcarbonat hinzu, und zwar so viel, dass in der Lösung noch etwa 4 Proc. freie Salzsäure vom spec. Gewicht 1,1 enthalten sind [1]).

In die auf 70° erhitzte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten ein und behandelt den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Niederschlag, nach dem Auswaschen, mit bromhaltiger Salzsäure, wodurch etwa vorhandene Sulfide gelöst werden. Nachdem man die so erhaltene Lösung filtrirt und den Bromüberschuss durch Ammoniak weggenommen hat, säuert man mit Salzsäure an und behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff wie vorhin. Ein etwa entstandener Niederschlag, welcher die Sulfide von Kupfer, Blei, Arsen, Antimon etc. enthält, wird nach den gewöhnlichen Methoden weiter untersucht, das Filtrat

---

[1]) Die Beschränkung des Säuregehaltes auf ein gewisses Maass ist mit Rücksicht auf die nun folgende Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe von denen der Schwefelammoniumgruppe nöthig, da die Trennung gewisser Metalle dieser Gruppen, wie Fresenius seiner Zeit nachgewiesen hat, durch Schwefelwasserstoff nur dann eine vollständige ist, wenn der Säuregehalt der Lösung sich in bestimmten Grenzen bewegt (vergl. Fresenius, Quant. Anal. §§. 162, 164 und das vorliegende Buch S. 345).

dagegen, oder — falls kein Niederschlag entstanden war — die ganze Lösung zur Hauptlösung gefügt.

Die Lösung, welche in der Hauptsache Chromchlorid und Eisenchlorid enthält, daneben Chloralkalien, von der Schmelze herrührend, und in welcher ausserdem Aluminium, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Titansäure vorkommen können, enthält auch noch den Rest, oder, falls oben kein Rückstand (*a*) erhalten wurde, die Gesammtmenge der Kieselsäure. Zur Abscheidung der letzteren verdampft man die Lösung wiederholt zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und lässt diese längere Zeit einwirken. Danach verdünnt man und filtrirt. Den Rückstand glüht man zusammen mit dem oben S. 642 bei Seite gestellten Rückstand (*a*) und erhält so die Gesammtmenge der aus dem Silicium stammenden Kieselsäure.

Ist dieselbe weiss, so wägt und prüft man sie durch Erhitzen mit Flusssäure auf Reinheit. Bleibt hierbei ein Rückstand (von Titansäure und eventuell Oxyden), so bringt man das Gewicht desselben von dem Gesammtgewicht in Abzug.

Der Rückstand wird mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen und durch andauerndes Kochen der wässerigen Lösung der Schmelze die Titansäure niedergeschlagen. Etwa bei der Kieselsäure vorhanden gewesene Oxyde würde man durch Zufügen von Ammoniak zum Filtrat von der Titansäure finden.

Ist dagegen der die Kieselsäure enthaltende Glührückstand nicht weiss, so muss derselbe behufs Reinigung der Kieselsäure aufgeschlossen werden. Man schmelzt ihn, ohne vorher zu wägen, im Platintiegel mit Natriumcarbonat und etwas Salpeter, weicht die Schmelze mit Wasser auf, verdampft auf Zusatz von Salzsäure wiederholt in der Porcellanschale zur Trockne und nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf. Die abfiltrirte Kieselsäure wird wie vorhin auf Reinheit geprüft, das Filtrat aber zur Hauptlösung gefügt, in welcher nunmehr die Scheidung des Chroms und des Eisens von den übrigen Metallen vorgenommen wird.

Trennung des Eisens und Chroms von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

Da die Abscheidung von Chrom und Eisen durch Baryumcarbonat bewirkt werden soll, so müssen beide als Oxydsalze in Lösung sein. Man behandelt daher die Lösung mit Chlorwasser oder mit gasförmigem Chlor, bis sie danach riecht, verjagt das überschüssige Chlor durch Erhitzen und dampft die Lösung bis auf etwa 1 Liter ein. Nach dem Erkalten neutralisirt man sie in einem Kolben annähernd mit Natriumcarbonat, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf, und setzt so viel in Wasser aufgeschlämmtes Baryumcarbonat hinzu, dass ein Theil desselben ungelöst bleibt. Man schüttelt wiederholt um, lässt absitzen, hebert die Lösung ab und wäscht den Niederschlag durch Decantation.

Die gesammten Flüssigkeiten werden filtrirt, wonach man den aus Chromhydroxyd, Eisenhydroxyd und überschüssigem Baryumcarbonat bestehenden Rückstand in Salzsäure löst und die Lösung auf 1 Liter bringt.

1. Bestimmung von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink. Das Filtrat vom Eisen und Chromniederschlage, welches ausser den vorstehend genannten Metallen noch Chlorbaryum enthält, wird auf etwa 500 ccm eingedampft und siedend mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Um die in dem gefällten Baryumsulfat noch enthaltenen geringen Mengen der Metalle auszuziehen, digerirt man den Niederschlag in einem Porcellanschälchen mit etwas Salzsäure, verdampft nicht ganz bis zur Trockne, verdünnt mit Wasser und filtrirt nach einigen Stunden. Nachdem man das Filtrat mit der Hauptlösung vereinigt hat, concentrirt man dieselbe durch Abdampfen, neutralisirt fast mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumacetat in nicht zu geringer Menge und fällt Nickel, Kobalt und Zink mit Schwefelwasserstoff, während das Mangan in der essigsauren Lösung nicht gefällt wird. Die ersteren Metalle werden nach bekannten Methoden getrennt; aus dem Filtrate scheidet man durch Brom und Ammoniak zunächst alkalihaltiges Mangansuperoxyd ab, welches nach dem Lösen in Salzsäure durch Ammoniak und Schwefelammonium als Mangansulfür gefällt und als solches bestimmt werden kann.

2. Bestimmung von Chrom und Eisen. Die S. 643 erhaltene, auf ein Liter gebrachte Lösung, welche Chrom, Eisen und Baryum enthält, muss zunächst von letzterem befreit werden. Hierzu erhitzt man 200 ccm der Lösung zum Sieden, macht mit Ammoniak alkalisch, und fällt das Baryum mit Natriumsulfatlösung aus. Darauf säuert man mit Salzsäure an, um die gefällten Hydroxyde zu lösen, lässt den Niederschlag in der Wärme absitzen und wäscht ihn durch Decantation mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser und zuletzt auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig aus. Diese Art des Ausfällens von eisenfreiem Baryumsulfat, auf welche im 2. Theile dieses Buches näher eingegangen wird, rührt von Küster und Thiele her[1]).

Die vereinigten, vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösungen, welche alles Eisen und Chrom enthalten, werden zunächst in einer Porcellanschale, alsdann in einer Platinschale bis auf einen geringen Rest verdampft, darauf mit Natriumcarbonat übersättigt und auf Zusatz von 5 g einer Mischung aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Kaliumchlorat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird zum Schmelzen erhitzt, um das Chromoxyd in Alkalichromat umzuwandeln, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und das rückständige Eisenoxyd sammt der Asche des Filters, durch welches man die Flüssigkeiten decantirt hat, nochmals mit 4 g der Schmelzmischung geschmolzen. Nachdem diese Schmelze wieder mit Wasser erschöpft wurde, hat man alles Eisen im Rückstande und alles Chrom in Lösung. Man vermeidet bei den vor-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 97 (1899); 21, 73 (1899); 22, 424 (1900); 25, 319 (1900).

hergehenden Operationen die Anwendung von Glasgefässen und bedient sich wo möglich der Platin- oder eventuell der Porcellanschalen.

Der Eisenrückstand kann noch mit aus den Gefässen aufgenommener Kieselsäure verunreinigt sein und kann ausserdem Thonerde enthalten. Man löst ihn in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und wägt das geglühte unreine Eisenoxyd; danach löst man letzteres in rauchender Salzsäure, filtrirt die Kieselsäure ab und zieht deren Gewicht vom Gesammtgewicht ab. — Die Eisenchloridlösung giesst man in reine Kalilauge, welche man in einer Platinschale erhitzt hat, verdünnt und prüft das Filtrat vom Eisenhydroxyd auf Thonerde. Lässt die Menge derselben sich bestimmen, so zieht man auch dieses Gewicht vom Gewicht des unreinen Eisenoxyds ab und hat schliesslich die Menge des reinen Eisenoxyds, aus welcher der Eisengehalt der Legirung berechnet wird.

Zur Bestimmung des Chroms säuert man die oben erhaltene Alkalichromatlösung mit Salzsäure an und macht darauf mit Ammoniak schwach alkalisch. Ein etwa sogleich oder nach längerem Stehen sich bildender weisser, flockiger Niederschlag kann Thonerde, Aluminiumphosphat und einen Rest von Kieselsäure oder Titansäure enthalten. Man filtrirt denselben ab, glüht, wägt und schmelzt den Rückstand, behufs Feststellung seiner Natur, mit Kaliumhydrosulfat.

Die auf Zusatz von Ammoniak klar gebliebene oder von einem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Chromatlösung wird auf Zusatz von Salzsäure und etwas Alkohol reducirt und das Chrom mit Ammoniak gefällt.

Enthält das Ferrochrom Phosphor, so wird die Phosphorsäure, wenn genügend Thonerde vorhanden war, mit dieser, wie vorhin erwähnt, abgeschieden; im anderen Falle enthält das geglühte Chromoxyd Phosphorsäure, welche eventuell bestimmt und in Abzug gebracht werden muss.

3. Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs, des Phosphors und des Schwefels. Die Zersetzung von 5 g der Legirung im Chlorstrome wird in derselben Weise, wie S. 641 beschrieben wurde, ausgeführt. Um das im Schiffchen zurückgebliebene Chromichlorid in Wasser löslich zu machen, muss das Schiffchen im Wasserstoff geglüht werden (s. S. 641). Danach wird der Inhalt des Schiffchens andauernd mit Wasser und Salzsäure digerirt und die Lösung durch ein Asbestfilter filtrirt. Sollte noch unzersetztes Chromeisen vorhanden sein, so muss das Erhitzen im Chlorstrome wiederholt werden, bis sich kein Sublimat mehr bildet. Der kohlige Rückstand wird mit Wasser gewaschen, bis letzteres nach dem Durchlaufen keine Chlorreaction mehr zeigt, und mit Chromsäure und Schwefelsäure nach S. 535 ff. verbrannt. Aus der gefundenen Kohlensäure berechnet man den Gesammtkohlenstoffgehalt.

Schwefel und Phosphor befinden sich als Schwefelsäure und Phosphorsäure in den Vorlageflüssigkeiten. Man verdampft letztere auf Zusatz von etwas Chlornatrium zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf, filtrirt, macht die

siedende Lösung mit Ammoniak alkalisch und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus; danach säuert man mit Salzsäure an und verfährt im übrigen wie S. 644 angegeben wurde. Aus dem gewogenen, reinen Baryumsulfat berechnet man den Schwefelgehalt.

In der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung, mit welcher man die Waschwasser vereinigt hat, wird nach wiederholtem Verdampfen mit Salpetersäure, die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt. Wenn das Ferrochrom Arsen enthält, so ist das ausgewaschene Ammonium-Magnesiumphosphat, welches alsdann auch -arsenat enthält, in Salzsäure zu lösen und die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Aus dem Filtrat wird dann, nach dem Concentriren, das Ammonium-Magnesiumphosphat durch Ammoniak auf Zusatz von etwas Magnesiamischung wieder ausgefällt.

4. Bestimmung des Graphits. 10 g des möglichst fein zerkleinerten Chromeisens digerirt man so lange mit Salzsäure, deren Zusatz oft zu erneuern ist, bis endlich — nach Wochen — alles Eisen und alles Chrom gelöst ist, also frische Salzsäure nichts mehr aufnimmt und das Ungelöste einem unter die Kochflasche gehaltenen Magneten nicht mehr folgt. Alle abgegossene Salzsäure giesst man durch ein Asbestfilter, wäscht schliesslich den Graphitrückstand mit Wasser, Kalilauge, Alkohol und Aether vollständig aus und verbrennt ihn mit Chromsäure und Schwefelsäure (S. 537). Die Differenz zwischen dem in 3. gefundenen Gesammtkohlenstoff und dem Graphit ergiebt den gebundenen Kohlenstoff.

Im Anschluss an die vorstehende ausführliche Methode möge noch ein sehr abgekürztes Verfahren erwähnt werden, welches Warren [1]) für die technische Untersuchung des Ferrochroms empfiehlt.

Man übergiesst die fein gepulverte Probe in einem Kolben mit einer genügenden Menge concentrirter Schwefelsäure und erwärmt schwach, wobei sich reichlich schweflige Säure entwickelt. Zuletzt erhitzt man stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist, setzt einen Tropfen Salzsäure zum Rückstand, nimmt mit Wasser auf, filtrirt den kohligen Rückstand ab und bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen. In einem Theile der Lösung titrirt man das Eisen mit Kaliumdichromat, in einem anderen Theile bestimmt man die Summe von Chromi- und Ferrihydroxyd gewichtsanalytisch. Sollen Aluminium und Mangan berücksichtigt werden, so ist deren Menge in dem Niederschlage zu bestimmen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Chroms in Ferrochrom, welches in Salzsäure löslich ist,

nach H. Fresenius und Bayerlein [2]).

Die im Stahlmörser zerkleinerte und darauf im Achatmörser gepulverte Probe, etwa 0,3 g, wird mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure vom

[1]) Chem. News 65, 186 (1892). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 31 (1898).

spec. Gewicht 1,19 zuerst ohne, nachher unter gelindem Erwärmen so lange digerirt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Man verdampft zur Trockne, löst das Eisen in einer geringen Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdünnt und filtrirt (Hauptlösung A). Der geringe Rückstand wird sammt der Filterasche im Silbertiegel mit Natriumsuperoxyd (vergl. Spüller und Kalmann S. 636) geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung (B) filtrirt.

Um den auf dem Filter bleibenden schwarzen Rückstand auf einen Chromgehalt zu untersuchen, löst man denselben in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen, fällt das aus dem Tiegel aufgenommene Silber mit Salzsäure aus und verdampft das Filtrat. Nachdem man den Abdampfrückstand mit etwas Salzsäure und Wasser aufgenommen hat, digerirt man die Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von Natriumsuperoxyd einige Zeit in gelinder Wärme, wobei sich ein geringer Eisenniederschlag bildet. Wenn die von letzterem abfiltrirte Lösung farblos ist, so enthält sie kein Chrom. Zur grösseren Sicherheit kann man den geringen Eisenniederschlag noch mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat schmelzen und die Lösung der Schmelze auf Chrom untersuchen; ist dieselbe farblos, so enthält sie kein Chrom.

Die vereinigten Lösungen (A) und (B) werden, zur Trennung des Eisens vom Chrom nach Clark und Kassner[1]), auf Zusatz eines Ueberschusses von Natriumsuperoxyd, unter häufigem Umschütteln so lange in gelinder Wärme digerirt, bis die Gasentwickelung nachlässt, worauf man den Eisenniederschlag abfiltrirt und vollkommen auswäscht. Letzterer enthält noch eine geringe Menge Chrom, welche durch nochmalige Behandlung mit Natriumsuperoxyd entfernt werden kann. Zu diesem Behufe löst man den Eisenniederschlag in Salzsäure, filtrirt und verdampft die Lösung zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure zur Trockne. Nachdem man den Rückstand mit etwas Salzsäure und genügend Wasser aufgenommen hat, wiederholt man die Behandlung mit Natriumsuperoxyd. Der Eisenniederschlag ist nunmehr chromfrei, wovon man sich eventuell durch Schmelzen u. s. w., wie oben angegeben, überzeugen kann.

Das gesammte Chrom befindet sich in den alkalischen Lösungen als Natriumchromat. Man dampft diese Lösungen sammt den Waschwassern stark ein, säuert sie in einem Kolben vorsichtig mit Salzsäure an und versetzt mit Wasserstoffsuperoxyd. Hierdurch nimmt die Lösung zunächst die bekannte blaue Färbung an, welche beim Erwärmen in die grüne Farbe der Chromoxydlösungen übergeht. Nachdem man das Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen zerstört hat, verdampft man die Lösung zur Abscheidung der aus den Gefässen stammenden Kieselsäure zur Trockne, löst in Wasser und Salzsäure und filtrirt die Kieselsäure ab.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 593, 495 (1895).

In dem Filtrat fällt man das Chrom durch Kochen mit Ammoniak in einer Platinschale. Der Chromniederschlag wird geglüht und gewogen.

Da das so erhaltene Chromoxyd noch Verunreinigungen, besonders Thonerde enthalten kann, schmelzt man es mit Natriumcarbonat und etwas Kaliumnitrat, laugt aus und versetzt die Lösung mit Ammoniak und etwas Ammoniumcarbonat, wobei in der Regel ein geringer gelblichbrauner, chromhaltiger Niederschlag erhalten wird. Durch Schmelzen desselben, Auslaugen und Fällen mit Ammoniak etc., wie vorhin, erhält man alsdann die geringe Menge chromfreier Thonerde, welche nach dem Glühen und Wägen von dem Gesammtgewicht des Chromoxyds abzuziehen ist.

Bestimmung des Chroms im Chromstahl.

Galbraith hatte ein Verfahren zur Chrombestimmung in Chromstahl und in Ferrochrom angegeben, welches darin besteht, das Metall in Schwefelsäure zu lösen, das Chrom durch Kochen mit Kaliumpermanganat zu Chromsäure zu oxydiren, den Ueberschuss von Permanganat durch anhaltendes Kochen der verdünnten Lösung in Mangansuperoxyd zu verwandeln und in der abfiltrirten Lösung die Chromsäure durch Titration zu bestimmen (vergl. S. 491). Hogg [1]) empfiehlt diese Methode. Stead [2]) fand dagegen höchstens 98 Proc. des vorhandenen Chroms, während ein Theil desselben in dem Manganniederschlage zurückgehalten wird. Stead ändert das Verfahren in folgender Weise für Chromstahl ab. Die Lösung des Stahls in verdünnter Schwefelsäure wird von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt, auf ca. 300 ccm verdünnt und kochend mit so viel einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, dass die Flüssigkeit nach 10 Minuten langem Kochen roth gefärbt bleibt. Alsdann zersetzt man das überschüssige Permanganat durch Erhitzen mit 80 ccm einer 10 proc. Salzsäure, wobei das gebildete Kaliumchromat keine Zersetzung erleidet (S. 621). Sobald die rothe Färbung verschwunden ist, fügt man 150 ccm Wasser hinzu, kocht, um das Chlor zu verjagen, bis das Volumen um etwa 100 ccm vermindert ist, und reducirt die Chromsäure durch überschüssiges Eisenoxydulsulfat, dessen Ueberschuss durch Kaliumdichromat zurücktitrirt wird.

Zur Bestimmung des Chroms in dem in Schwefelsäure unlöslichen Rückstande erhitzt man denselben mit etwa 0,5 g eines Gemisches aus 2 Thln. Kalk oder Magnesia und 1 Thl. Kaliumnatriumcarbonat eine halbe Stunde auf helle Rothgluth, löst den Glührückstand in verdünnter Salzsäure und titrirt die Chromsäure wie vorhin angegeben.

Eine andere von Stead und früher schon von Clark [3]) angegebene Methode der Chrombestimmung im Chromstahl beruht auf der vorhergehenden Fällung des Chromoxyds als Phosphat und der gleichzeitigen

---

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industry 10, 340 (1891). — [2]) Moniteur scient. [4] 9, I, 110 (1895). — [3]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 12, 340 (1893

Oxydation des im unlöslichen Rückstande und im Phosphat enthaltenen Chroms zu Chromat.

Die salzsaure Lösung von ca. 2 g Stahl wird, ohne zu filtriren, mit 2 proc. Natronlauge annähernd neutralisirt und auf 300 ccm verdünnt. Alsdann fügt man 10 ccm 5 proc. Natriumphosphatlösung und etwa 30 g Natriumthiosulfat hinzu, kocht, bis die schweflige Säure verjagt ist, und fällt das Chrom durch fünf Minuten langes Kochen mit 20 ccm gesättigter Natrium- oder Ammoniumacetatlösung (vergl. S. 626, 629). Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag von Chromphosphat wird mit heisser Ammoniumnitratlösung gewaschen, zur Entfernung des mitgefällten Schwefels geglüht, darauf mit der zehnfachen Menge des vorhin angegebenen Schmelzgemisches verrieben und eine halbe Stunde geglüht. Den Glührückstand löst man in 150 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure, kocht 10 Minuten zur Entfernung von Chlor, welches durch Zersetzung von eventuell vorhandenem Manganat entstanden sein kann, und titrirt wie oben angegeben.

Enthält der Chromstahl Vanadin, so bleibt letzteres beim Auflösen in Salzsäure zurück und befindet sich also in dem Chromphosphatniederschlage. Beim Aufschliessen desselben unterhält man die helle Rothgluth während einer Stunde, wodurch sich Alkalivanadat bildet. Man löst den Glührückstand in verdünnter Schwefelsäure (wegen der hier nothwendigen Titrirung mit Permanganat), versetzt mit Ferrosulfat und titrirt den Ueberschuss des letzteren mit Permanganat zurück. Hierbei erhält man, wie oben, nur den Chromgehalt, weil die durch das Ferrosulfat reducirte Vanadinsäure durch Permanganat wieder zu solcher oxydirt wird. Reducirt man darauf aufs neue die Vanadinsäure mit Ferrosulfat und titrirt den Ueberschuss des letzteren mit Permanganat zurück, so ergiebt sich hieraus der Gehalt an Vanadin. Die Rücktitrirung muss in diesem Falle mit Permanganat geschehen, weil das durch Reduction entstandene Vanadintetroxyd durch Kaliumdichromat nicht oxydirt wird.

Ziegler gründet die Chrombestimmung sowohl im Chromstahl als im Ferrochrom auf das Schmelzen mit Natriumhydroxyd und Kaliumnitrat im Silbertiegel. Zur Aufschliessung des Ferrochroms verfährt man genau so wie bei Ferrowolfram, S. 227, beschrieben wurde, sättigt die wässerige Lösung der Schmelze, ohne sie vom Eisenoxydrückstande zu trennen, mit Kohlensäure, verdampft zur Trockne, löst in Wasser und filtrirt. Hat sich etwas Silberchromat im Tiegel festgesetzt, so behandelt man dasselbe mit Salzsäure und fügt die Lösung zur Hauptlösung. Nach der in gewöhnlicher Weise vorzunehmenden Abscheidung der Kieselsäure fällt man das Chrom zweimal mit Ammoniak aus.

Um dieses Verfahren auf Chromstahl anzuwenden, verdampft man die salzsaure Lösung des Stahls nach der Oxydation mittelst Wasserstoffsuperoxyd zur Trockne, bringt den Rückstand mit concen-

trirter Natronlauge in den Silbertiegel, verdampft und schmelzt mit der S. 227 erwähnten Mischung.

Dasselbe Schmelzgemisch benutzt Ziegler auch zur Bestimmung des Phosphors im Ferrochrom, indem nur die Einwage und demgemäss auch die Menge des Schmelzgemisches vergrössert wird. Die Schmelze wird mit Salpetersäure und etwas Salzsäure aufgenommen und, nach mehrfachem Abdampfen mit Salpetersäure, die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt.

Zur Bestimmung des Siliciums im Ferrochrom schmelzt Ziegler 0,5 g der fein gebeutelten Substanz mit Natriumhydrosulfat bei nicht zu hoher Temperatur.

Anstatt die Oxydation des Chroms in saurer Lösung zu bewirken (S. 648), gründet Giorgis [1]) eine Bestimmung des Chroms im Chromstahl auf die von Reynoso angegebene Oxydation einer alkalischen Chromoxydlösung durch Kaliumpermanganat. Nachdem das gebildete Chromat alsdann durch schweflige Säure wieder zu Oxydsalz reducirt worden ist, wird letzteres, nach Donath, mit einer stark alkalischen Permanganatlösung titrirt.

Man löst 10 g Stahl in einem Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,13) und 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,14) und verdünnt auf ein Liter. 250 ccm dieser Lösung macht man mit Natronlauge alkalisch, erwärmt und setzt Permanganat bis zur Röthung hinzu, wodurch also das Chrom zu Chromat oxydirt und das Permanganat zu Mangansesquihydroxyd reducirt wird. Die Lösung darf nicht zu stark alkalisch sein, weil sich sonst grünes Manganat bildet. Nach dem Erkalten zersetzt man das überschüssige Permanganat durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd, welches in alkalischer Lösung ohne Einfluss auf das Chromat ist. Danach bringt man die Flüssigkeit auf 500 ccm, filtrirt 400 ccm durch ein trockenes Filter ab, säuert mit Schwefelsäure an und reducirt mit schwefliger Säure.

Nachdem man die Lösung durch Abdampfen concentrirt hat, bringt man das Volumen derselben auf genau 200 ccm oder 100 ccm, je nach der Menge des vorhandenen Chroms, und füllt eine Bürette mit dieser Lösung. Die Titerflüssigkeit wird bereitet, indem man 40 g Kaliumcarbonat und 0,5 g Kaliumhydroxyd in Wasser löst, 6 g reines Permanganat hinzufügt und diese Lösung auf ein Liter verdünnt. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in einer Porcellanschale zum Kochen und lässt die Chromlösung aus der Bürette zufliessen. Die Permanganatlösung entfärbt sich allmählich und nimmt eine aus der Farbe des Permanganats und der des Chroms zusammengesetzte röthliche Färbung an, bis sie zuletzt goldgelb wird, womit das Ende der Oxydation erreicht ist.

Andere Analysen des Chromstahls s. S. 489 ff.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1893, I, S. 442.

U r a n.

Qualitativer Nachweis.

Die Uranyl-(Uranoxyd)lösungen sind gelb gefärbt. Sie werden von Kali- oder Natronlauge, sowie von Ammoniak unter Bildung gelber Niederschläge gefällt, welche aus Verbindungen des Urantrioxyds, UrO_3, mit dem betreffenden Alkali bestehen, nach der Formel $K_2Ur_2O_7$, und im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind. Säuren, sowie Natrium- und Ammoniumcarbonat lösen die Niederschläge leicht.

Natriumcarbonat fällt blassgelbes Uranylnatriumcarbonat, $UrO_2CO_3 + 2 Na_2CO_3$, im Ueberschuss löslich, besonders leicht, wenn sich durch Einwirkung von freier Säure auf das Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat hat bilden können. Beim Kochen der Lösung fällt der Niederschlag wieder aus.

Der gelbe, durch Ammoniumcarbonat erzeugte Niederschlag von Uranylammoniumcarbonat ist ebenfalls leicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Sehr empfindlich ist die Reaction mit Kaliumferrocyanid, welches einen rothbraunen Niederschlag von Uranferrocyanid, oder, bei grosser Verdünnung, eine blutrothe Färbung erzeugt. Beim Erhitzen löst sich der Niederschlag in verdünnter Salzsäure. Schwefelammonium fällt einen chocoladebraunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss nicht löst, auch nicht beim Erwärmen; in letzterem Falle aber erleidet er eine Zersetzung, indem das in der Kälte gebildete Uranylsulfid, UrO_2S, in Uranoxydul, UrO_2, und Schwefel zerfällt. So lange der Niederschlag diese Zersetzung nicht erlitten hat, löst er sich leicht in Ammoniumcarbonat und in Natriumcarbonat, wodurch er sich von den Sulfiden der anderen Metalle der Schwefelammoniumgruppe unterscheiden und trennen lässt.

Das Uranylsulfid ist leicht löslich in Essigsäure; beim Waschen geht es allmählich in gelbes Uranhydroxyd über.

Schwefelwasserstoff übt, entgegen anderen Angaben, nach Zimmermann (vergl. S. 652) durchaus keine reducirende Wirkung auf Uranylsalze aus.

Wasserstoffsuperoxyd erzeugt einen gelblichweissen, wasserhaltigen Niederschlag von Urantetroxyd, UrO_4, der sich in Ammoniumcarbonat

zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit löst (empfindliche Reaction).

Baryumcarbonat fällt schon in der Kälte alles Uran aus, eine Eigenschaft, die das Uranoxyd mit den Oxyden des Eisens, Aluminiums und Chroms gemein hat, durch welche es sich also von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan trennen lässt.

In der Siedehitze wird eine mit Chlorammonium versetzte Uranoxydlösung durch geschlämmtes Quecksilberoxyd vollständig gefällt, so dass auf diese Weise eine Trennung von Strontium, Calcium und den Alkalien möglich ist.

Die Reactionen der Uranosalze sind von Cl. Zimmermann[1]) mit chemisch reinen Salzen angestellt und zum grössten Theil als vollständig abweichend von früheren, mit oxydhaltigen Salzen erhaltenen, gefunden worden. In Nachstehendem sind die früher den Uranoverbindungen zugeschriebenen Reactionen in Klammern gesetzt worden.

Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugt einen voluminösen, hellgrünen (dunkelbraunen bis schwarzbraunen), im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Uranohydroxyd. Derselbe verändert sich bei Luftzutritt äusserst rasch, indem er zunächst in braunschwarzes Uranoxydoxydulhydrat übergeht, welches sich nach einiger Zeit in gelbes Kalium- resp. Natriumuranat verwandelt.

Ammoniak erzeugt ebenfalls einen hellgrünen, flockigen (dunkelbraunen) Niederschlag, welcher dieselben Veränderungen erleidet, wie der durch fixe Alkalien hervorgerufene.

Kalium- oder Natriumcarbonat veranlasst die Bildung eines weissgrünen Niederschlages, welcher beim Erwärmen infolge von Oxydation dunkel wird. Die Hydrocarbonate bewirken einen ebenso gefärbten Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst, beim Erwärmen aber unter partieller Oxydation wieder abgeschieden wird.

Ammoniumcarbonat ruft einen weissgrünen, in überschüssigem Reagens leicht löslichen, auch beim Erwärmen nicht mehr auftretenden Niederschlag hervor.

Ferrocyankalium erzeugt sofort einen gelbgrünen (rothbraunen) Niederschlag, welcher sich allmählich, infolge von Oxydation, rothbraun färbt.

Ferricyankalium bewirkt sogleich einen rothbraunen Niederschlag (nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit). Ferrocyankalium fällt bekanntlich Uranylsalze in Form einer rothbraunen Ferrocyanverbindung; es scheint also das Ferricyankalium, ebenso wie durch Ferrosalze, auch durch Uranosalze zunächst zu Ferrocyankalium reducirt zu werden, welches dann mit den gebildeten Uranylsalzen die charakteristische rothbraune Verbindung eingeht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 10 (1882).

Ein Zusatz von Weinsäure zu den Lösungen von Uranosalzen verhindert die Erzeugung eines Niederschlages durch Ammoniak, Ammoniumsulfid und fixe Alkalien, ohne dass die Flüssigkeit dunkel gefärbt wird (die Lösung wird dadurch dunkler und braun gefärbt).

Schwefelammonium bewirkt einen hellgrünen, sehr rasch sich dunkelbraun färbenden Niederschlag, welcher beim Kochen schwarz wird.

Baryumcarbonat fällt schon in der Kälte die Uranosalze vollständig.

Qualitative Trennung des Urans.

Da das Uran durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht gefällt wird, so kommen von den vorhergehenden Metallen nur die der Schwefelammoniumgruppe in betracht. Hat man diese durch Ammoniak und Schwefelammonium theils als Hydroxyde, theils als Sulfide gefällt und behandelt den Niederschlag mit Salzsäure, so bleiben Kobalt- und Nickelsulfid zurück, während Uran neben Chrom, Aluminium, Eisen, Mangan und Zink in Lösung geht. Zur Trennung des Urans von diesen Metallen benutzt man das Verhalten des ersteren gegen Natriumcarbonat bezw. -hydrocarbonat. Man versetzt die salzsaure, vorher durch Salpetersäure oxydirte Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat, wodurch sämmtliche Metalle als Carbonate bezw. Hydroxyde ausgefällt werden, während das Uranylnatriumcarbonat sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst.

Handelt es sich zu gleicher Zeit um Nachweis des Chroms, so fügt man zunächst Bromwasser zu der Lösung und erwärmt alsdann auf Zusatz von Natriumcarbonat, wodurch neben dem Uran, auch das Chrom, als Chromat, in Lösung geht. Zur Trennung beider kocht man das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat auf Zusatz von etwas Alkohol und fällt das Chromoxyd durch Natriumcarbonat aus, in dessen Ueberschuss das Uran wieder gelöst bleibt. In der vom Chromniederschlage abfiltrirten, mit Salzsäure versetzen Lösung erkennt man das Vorhandensein von Uran mittelst der Ferrocyankaliumreaction.

Ueber Trennungen mittelst Baryumcarbonat s. S. 652.

Die Eigenschaft des Uranylsulfids, in Ammoniumcarbonat löslich zu sein, kann benutzt werden, um das Uran von Kobalt, Zink, Eisen und Mangan zu trennen, indem man die mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung mit Schwefelammonium fällt.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Urans.

Uran wird als Oxyduloxyd, UrO_2, $2\,UrO_3$, und als Oxydul, UrO_2, gewogen. Die directe Ueberführung in die erstere Form durch Glühen der Substanz ist nur in wenigen Fällen anwendbar, wenn ein von sonstigen fixen Bestandtheilen freies Uransalz mit flüchtiger Sauerstoffsäure vorliegt. Im übrigen muss gleich hierzu bemerkt werden, dass

die Zusammensetzung des Uranoxyduloxyds nach Peligot nicht constant ist und dass daher eine Controle durch Glühen der Verbindung im Wasserstoffstrome, wobei dieselbe zu Oxydul reducirt wird, rathsam ist.

Aus den Oxydlösungen (in welche Oxydul enthaltende durch Erwärmen mit Salpetersäure überzuführen sind) fällt man das Uran am einfachsten durch wenig überschüssiges Ammoniak in der Siedehitze aus, wäscht den heiss abfiltrirten Niederschlag von Ammoniumuranat mit Chlorammonium enthaltendem Wasser aus, glüht im offenen Tiegel und wägt das Oxyduloxyd.

Die Reduction zu Oxydul, behufs Controle wird durch starkes Glühen im Wasserstoff im Rosetiegel bewirkt und muss bei grösseren Mengen bis zur Gewichtsconstanz wiederholt werden. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Oxydul Sauerstoff aufnimmt, ist starkes Glühen erforderlich, wodurch die Verbindung beständiger wird, und ferner muss das vollständige Abkühlen, nach erfolgter Reduction, in verstärktem Wasserstoffstrome vor sich gehen.

Die häufiger zu Trennungen benutzte Fällung des Urans mittelst Schwefelammonium wird nach Remelé in der Weise ausgeführt, dass man die neutrale oder schwach saure Lösung mit überschüssigem, gelbem Schwefelammonium fällt, und danach etwa eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wodurch das Uranylsulfid in Oxydul und Schwefel zerfällt (s. S. 651) und die überstehende Lösung klar wird. Man wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser, dem man zur Erzielung eines klaren Filtrates etwas Chlorammonium zufügt, aus und glüht, sammt dem Filter, im offenen Platintiegel, gegen Ende unter Anwendung des Gebläses.

Bezüglich der Controle siehe oben.

Alibegoff[1]) hat eine Bestimmung des Urans vorgeschlagen, welche auf der Fällung durch Quecksilberoxyd beruht und welche auch zur Scheidung des Urans von Calcium, Strontium und Magnesium und den Alkalien brauchbar ist.

Versetzt man eine Lösung von Uranylchlorid mit etwas geschlämmtem Quecksilberoxyd und kocht auf, so wird das Uran vollständig abgeschieden. Der Niederschlag (wahrscheinlich Uranylhydroxyd und basisches Quecksilberuranat) löst sich spurenweise in kaltem, mehr in warmem Wasser, aber nicht in verdünnter Chlorammoniumlösung.

Zur Ausführung der Methode erhitzt man die mit einigen Tropfen Chlorammoniumlösung versetzte Uranylchloridlösung zum Kochen und fügt reines, geschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, und zwar nur wenig, weil schon kleine Mengen desselben viel Uran zu fällen vermögen, und weil die Anwendung grösserer Mengen die Ausführung der Analyse erschweren würde. Man kocht unter Umschwenken auf und lässt er-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 632 (1887).

kalten. Rühren mit dem Glasstabe ist nicht zu empfehlen, weil an den vom Glasstabe geriebenen Stellen des Becherglases der Niederschlag sehr fest haftet und schwer zu entfernen ist. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantiren, zuletzt auf dem Filter mit kaltem, chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Die Anwendung der Saugpumpe ist nicht rathsam, weil der feine Niederschlag leicht durch das Filter gesaugt wird. Nach dem Auswaschen bringt man den Niederschlag sammt dem Filter in den Platintiegel, und verwandelt ihn durch Erhitzen, unter allmählich gesteigerter Temperatur, zuletzt über dem Gebläse, in Uranoxyduloxyd.

Gegen die Uransalze der Sauerstoffsäuren verhält sich das Quecksilberoxyd abweichend, indem Uranylnitrat gar nicht, Uranylsulfat in der Wärme nur theilweise gefällt wird. Die Fällung ist aber vollständig, oder fast vollständig, wenn man die Uranlösung mit Chlorammonium oder Chlornatrium versetzt. R. Fresenius und Hintz (S. 660) erhielten bei der Analyse des Uranylnitrats nach dieser Methode ebenso genaue Resultate, wie bei der Fällung mit Ammoniak.

Maassanalytische Bestimmung des Urans.

Die Methode von Belohoubeck beruht, analog der Eisentitrirung, auf der Reduction des Uranylsulfats mittelst Zink zu Uranosulfat, welch letzteres durch Kaliumpermanganat wieder zu Uranylsalz oxydirt wird.

Der Reductions- und Oxydationsvorgang wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$UrO_2SO_4 + Zn + 2\,H_2SO_4 = Ur(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2\,H_2O$$

$$5\,Ur(SO_4)_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 5\,UrO_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 2\,KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Es entsprechen also 2 Mol. Permanganat 5 Atomen Uran.

Zur Ausführung der Methode bringt man das Uranylsalz mit Zink und überschüssiger Schwefelsäure zusammen und lässt die Reduction unter Luftabschluss vor sich gehen (s. S. 393 oder 449). Obwohl die Reduction von einer Farbenveränderung der Lösung aus Gelb in Grün begleitet ist, so ist doch das Ende der Umwandlung nicht mit Sicherheit zu erkennen, weshalb es nöthig ist, das Zink in der Wärme längere Zeit, etwa eine halbe Stunde, einwirken zu lassen. Danach bringt man die Lösung in eine Porcellanschale, wobei eine Oxydation an der Luft nicht zu befürchten ist, verdünnt mit 500 ccm Wasser (die Lösung muss farblos sein) und titrirt mit Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung. Urannitrat lässt sich auf diese Weise nicht titriren, weil sich wahrscheinlich bei der Reduction niedere Oxyde des Stickstoffs bilden, welche Permanganat verbrauchen.

Eine chlorwasserstoffsaure Uranlösung titrirt man besser nach der

von Zimmermann [1]) angegebenen Methode. Man reducirt das Uranylsalz durch Zink und überschüssige Chlorwasserstoffsäure bei Luftabschluss, wodurch es in hyacinthrothes Subchlorür, Ur_2Cl_6, übergeht:

$$2\,UrO_2Cl_2 + 3\,Zn + 8\,HCl = Ur_2Cl_6 + 3\,ZnCl_2 + 4\,H_2O.$$

Durch Kaliumdichromat, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, wird das Uransubchlorür zu Uranochlorid, $UrCl_4$, oxydirt:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl + 3\,Ur_2Cl_6 = 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 6\,UrCl_4 + 7\,H_2O \quad (1)$$

Fügt man einen Ueberschuss an Dichromat hinzu und darauf Jodkalium, so setzt der Ueberschuss eine äquivalente Menge Jod in Freiheit, welche mit Thiosulfat gemessen werden kann, so dass aus dem gefundenen Jod der Ueberschuss an Dichromat sich berechnen lässt:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl + 6\,KJ = 8\,KCl + Cr_2Cl_6 + 6\,J + 7\,H_2O. \quad (2)$$

Da aber die ganze Menge des zugefügten Dichromats bekannt ist, so hat man von dieser nur den gefundenen Ueberschuss abzuziehen, um alsdann mit Hülfe der Gleichung (1) aus dem wirklich verbrauchten Dichromat die vorhandene Uranmenge zu berechnen.

Bezeichnet man die durch Titration mit Thiosulfat gefundene Menge Jod mit i, so berechnet sich der Ueberschuss an Dichromat, nach der Gleichung (2), durch die Proportion

$$\overset{6\,J}{759{,}24} : \overset{K_2Cr_2O_7}{293{,}9} = i : x,$$

also

$$x = \frac{293{,}9}{759{,}24}\, i = 0{,}3871\, i.$$

Bezeichnet k die Gesammtmenge des zugefügten Dichromats, so ist $(k - 0{,}3871\, i)$ die zur Oxydation des Uransubchlorürs verbrauchte Menge.

Mit Hülfe dieser Zahl berechnet man, nach dem Schema (1), die Uranmenge aus der Proportion:

$$\overset{K_2Cr_2O_7}{293{,}9} : \overset{6\,Ur}{1437} = (k - 0{,}3871\, i) : x,$$

woraus

$$x = \frac{1437}{293{,}9}\,(k - 0{,}3871\, i)$$

oder

$$= 4{,}889\,(k - 0{,}3871\, i) \text{ Gramm Uran,}$$

d. h. die Menge des metallischen Urans ergiebt sich durch Multiplication der zur Oxydation verbrauchten Dichromatmenge mit 4,889.

Nachdem man die Reduction bei Luftabschluss, wie bei der vorhergehenden Methode, mit Zink und Salzsäure bewirkt hat, bringt man die rothe Lösung in eine Porcellanschale, versetzt mit Chlorwasserstoffsäure und einer überschüssigen, abgemessenen Menge von Kalium-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 213, 285 (1882).

dichromat, verdünnt bis auf etwa 150 ccm und fügt unter Umrühren Jodkalium hinzu. Das ausgewaschene Jod wird mit Natriumthiosulfat titrirt.

Quantitative Trennung des Urans.

Die Metalle der Kupfer- und Zinngruppe werden sämmtlich durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung vom Uran getrennt.

Die Trennung von Kobalt, Zink, Eisen, Mangan beruht, wie S. 651 angeführt wurde, auf der Löslichkeit des in der Kälte gefällten Uranylsulfids in Ammoniumcarbonat. Man versetzt die Lösung, welche Uran neben einem von diesen Metallen oder neben sämmtlichen enthält, mit überschüssigem Ammoniumcarbonat und darauf mit Schwefelammonium, lässt in verschlossenem Kolben absitzen und wäscht das Sulfid mit Wasser aus, dem man etwas Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium zugefügt hat.

Nachdem man das Filtrat durch Erhitzen vom grössten Theil des Ammoniumcarbonats befreit hat, säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an, filtrirt den Schwefel ab und fällt das Uran mit Schwefelammonium (S. 654), oder, nach vorheriger Oxydation durch Salpetersäure, mit Ammoniak (S. 654).

Wendet man die Trennung durch Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium in Gegenwart von Nickel an, so muss etwa in Lösung gegangenes Nickelsulfid durch Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure abgeschieden werden.

Zur Trennung des Urans vom Eisen versetzt man die Lösung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat und lässt 48 Stunden stehen, wobei in Lösung gegangenes Eisen sich wieder abscheidet. Das Filtrat behandelt man zur Zerstörung des Ammoniumcarbonats und zur Fällung des Urans wie vorhin.

Die S. 652 erwähnte Fällbarkeit des Uranoxyds durch Baryumcarbonat ist auch zur quantitativen Trennung von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan verwendbar. Die mit überschüssigem Baryumcarbonat versetzte Lösung muss unter häufigem Umrühren 24 Stunden lang in der Kälte stehen bleiben. Aus der salzsauren Lösung des gefällten Urans und des überschüssigen Baryumcarbonats fällt man das Baryum mit Schwefelsäure aus.

Zur Trennung des Uranoxyds von der Thonerde versetzt man die schwach saure Lösung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, filtrirt das gefällte Aluminiumhydroxyd ab, und behandelt das Filtrat, wie oben bei der Trennung von Eisen angegeben wurde.

Die Trennung des Urans vom Chrom nach dem von Gibbs[1]) angegebenen Verfahren setzt die Anwesenheit des Chroms als Chrom-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 310 (1873).

säure voraus. Eine Lösung, welche die Oxyde der beiden Metalle enthält, versetzt man mit Natronlauge in geringem Ueberschuss, erhitzt zum Sieden und fügt Bromwasser hinzu, wodurch das Chromoxyd sofort zu Chromsäure oxydirt wird und als Chromat in Lösung bleibt, während Natriumuranat mit einem geringen Gehalt an Uranylchromat ungelöst bleibt und durch Filtriren von der Chromatlösung getrennt wird. Um die geringe Menge von Chrom vom Uran zu trennen, löst man den tief orangerothen Niederschlag, nachdem man ihn mit heissem, etwas Natriumhydroxyd enthaltendem Wasser ausgewaschen hat, in heisser Salpetersäure, kocht die Lösung kurze Zeit, um etwaige Spuren von salpetriger Säure zu verjagen, fügt Quecksilberoxydulnitrat hinzu und lässt stehen, bis sich die geringe Menge Quecksilberoxydulchromat abgesetzt hat. Das von letzterem getrennte Filtrat enthält sämmtliches Uran, neben Natriumnitrat und Quecksilberoxydulnitrat. Nachdem man das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt hat, fällt man in dem mit Ammoniak alkalisch gemachten Filtrat das Uran als Uranylsulfid.

Das Chrom befindet sich, als Natriumchromat, zum grössten Theil in dem zuerst erhaltenen Filtrat und in geringer Menge als Mercurochromat in dem vorhin erhaltenen Niederschlag. Zur Bestimmung des Chroms kann man entweder die mit Salpetersäure schwach angesäuerte Chromatlösung mit Mercuronitrat fällen und die beiden Mercurochromatniederschläge zusammen glühen, oder man reducirt die Chromatlösung, fällt das Chrom als Hydroxyd mit Ammoniak und glüht diesen Niederschlag zusammen mit dem geringen Mercurochromatniederschlage.

Befindet sich das Chrom schon als Chromsäure neben Uranoxyd in Lösung, und enthält die Lösung nur geringe Mengen von Chlor oder Schwefelsäure, so kann man die Chromsäure direct mit Mercuronitrat in der Siedehitze ausfällen.

Sind dagegen grössere Mengen Chlor oder Schwefelsäure vorhanden, so kocht man die Lösung einige Minuten mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge, filtrirt das Natriumuranat ab und wäscht es mit heissem Wasser, dem man etwas Natronlauge zufügt, vollständig aus. In der salpetersauren Lösung des Niederschlages fällt man das Uran nach annähernder Neutralisirung als Uranylsulfid.

Im Filtrat vom Natriumuranat fällt man das Chromoxyd nach vorhergegangener Reduction.

Da bei den vorhergehenden Trennungen das Uran sich immer in Gegenwart von Alkalisalzen befindet, so muss hier noch besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass in diesem Falle das Uran durch Fällung mit Ammoniak keinen reinen Niederschlag von Ammoniumuranat giebt; derselbe enthält vielmehr fixes Alkali. Wollte man einen so erhaltenen Niederschlag zur Bestimmung des Urans benutzen, so müsste man denselben, mit Salmiak gemischt, vorsichtig (damit kein

Chloruran verflüchtigt wird) erhitzen, das Chloralkali mit Wasser ausziehen und den Rückstand durch Glühen im Wasserstoff in Uranoxydul verwandeln. Einfacher ist die Trennung von den Alkalien durch Schwefelammonium (S. 654).

Auf elektrolytischem Wege lässt sich Uran von Eisen in derselben Weise trennen wie Aluminium von Eisen, wenn man nur für einen grossen Ueberschuss (8 g) von Ammoniumoxalat sorgt. Stärkere Ströme müssen vermieden werden, da sonst durch die starke Erhitzung der Flüssigkeit das gebildete Ammoniumhydrocarbonat, in welchem das Uran löslich ist, zersetzt wird und Ammoniumuranat ausfällt (vergl. S. 570).

Nach der Abscheidung des Eisens wird die Uranlösung durch weiteres Elektrolysiren von Oxalsäure befreit und schliesslich das Ammoniumcarbonat durch Kochen zersetzt. Da der so ausgeschiedene Uranniederschlag sich wegen seiner feinen Vertheilung schlecht filtriren lässt, so löst man ihn in Salpetersäure und fällt von neuem mit Ammoniak. Das Ammoniumuranat wird im Rose'schen Tiegel zunächst an der Luft geglüht und schliesslich im Wasserstoffstrom in Uranoxydul übergeführt (Classen).

Eisen kann von Chrom und Uran in ähnlicher Weise durch den Strom getrennt werden, wie von Chrom und Aluminium (S. 634). Das Uran wird hierbei als Hydroxyd ausgeschieden, während das Chrom als Aluminiumchromat gelöst bleibt. Um die quantitative Trennung des Chroms vom Uran zu ermöglichen, muss die Elektrolyse bis zur vollständigen Oxydation der Oxalsäure fortgeführt werden. Die elektrolysirte Flüssigkeit wird zur Zersetzung des gebildeten Ammoniumhydrocarbonats gekocht und sechs Stunden stehen gelassen. In dem vom Uran befreiten Filtrate wird das Chrom, wie S. 634 angegeben, bestimmt (Classen).

Specielle Methoden.

Ein Verfahren, die Uranerze rasch auf ihren Gehalt zu prüfen, wurde von Patera in Dingl. polyt. Journ. **180**, 242 (1866) angegeben und im Laufe der Zeit mehrfach empfohlen. Man löst die Probe in Salpetersäure unter möglichster Vermeidung eines starken Säureüberschusses, verdünnt mit Wasser und übersättigt, ohne zu filtriren, mit Natriumcarbonat. Hierauf erhitzt man die Lösung zum Kochen [1]), um das Uran vollständig zu lösen und etwa gebildete Hydro-

[1]) Das Kochen darf selbstverständlich nicht anhaltend sein, weil sonst Uran ausgefällt wird (vergl. S. 651).

carbonate von Eisen und Kalk etc. zu zersetzen. Die Lösung von Uranylnatriumcarbonat, welche nur Spuren fremder Stoffe beigemengt enthält, wird filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate fällt man das Uran durch Natronlauge als Natriumuranat aus, wäscht den orangefarbigen Niederschlag nur wenig aus und trocknet ihn. Danach bringt man denselben möglichst vollständig vom Filter in einen Platintiegel, giebt die Filterasche hinzu und glüht. Um dem Rückstande das noch anhaftende Natriumsalz zu entziehen, bringt man denselben auf ein kleines Filter, wäscht vollständig aus, trocknet und glüht nochmals. Der erhaltene Rückstand ist Natriumuranat, $Na_2Ur_2O_7$; 100 Thle. desselben entsprechen 88,3 Proc. Uranoxyduloxyd, Ur_3O_8.

Cl. Winkler[1]) nimmt an, dass diese von Patera angegebene Zahl das Resultat directer analytischer Untersuchung der erhaltenen Verbindung ist; nach neueren Atomgewichten wäre dieselbe 88,8. Winkler, welcher die Methode vielfach geprüft hat, empfiehlt dieselbe als für die Technik hinreichend genau. Nur bei starkem Kupfergehalt der Erze geht eine geringe Menge Kupfer mit in die alkalische Lösung und wird beim Zusatz von Natronlauge mitgefällt.

Bornträger[2]) hält ebenfalls die Methode bei der Analyse von reinem Uranpecherz, welches ca. 80 Proc. Uranoxyduloxyd enthält, für genau. Bei ärmeren Erzen dagegen, und namentlich bei Uransand (Samarskit), welcher nur 8 bis 10 Proc. Oxyduloxyd enthält, gehen grosse Mengen von Kieselsäure mit in Lösung, so dass das Resultat erheblich zu hoch ausfällt. Bornträger empfiehlt daher, den geglühten Niederschlag in Salzsäure zu lösen, die Kieselsäure abzufiltriren und das Filtrat nochmals mit Natronlauge zu fällen.

Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen.

Nach R. Fresenius und Hintz[3]).

Fällt man die Lösung eines Erzes, welches ausser den genannten Säuren, Kupfer und Eisen enthält, durch Schwefelwasserstoff, so muss der hauptsächlich aus Schwefelarsen, Schwefelkupfer und Schwefel bestehende Niederschlag wiederholt gelöst und gefällt werden, um ihn frei von Uran zu erhalten, und ausserdem erschwert die Anwesenheit von Phosphorsäure die Trennung des Eisens von Uran in hohem Maasse.

Die Autoren gründen eine Trennung des Urans von Phosphor- und Arsensäure auf die Unlöslichkeit des Uranferrocyanids in verdünnter Salzsäure und machen den Niederschlag dadurch filtrir-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 357 (1869). — [2]) Ibid. 37, 436 (1898). — [3]) Ibid. 34, 437 (1895).

bar, dass sie die Lösung, nach erfolgter Fällung, mit Chlornatrium sättigen.

Man scheidet zunächst aus der salpetersauren, salzsauren oder salpetersalzsauren Lösung die Kieselsäure wie üblich ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit Ferrocyankalium im Ueberschuss und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium, worauf sich der aus Uran-, Kupfer- und Eisenferrocyanid bestehende Niederschlag bald absetzt. Derselbe wird durch Decantation und zuletzt auf dem Filter mit Chlornatrium enthaltendem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmen behandelt, wodurch die Ferrocyanide unter Abscheidung der Metallhydroxyde zersetzt werden. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so giesst man die Lösung durch ein Filter ab, wäscht noch einmal durch Decantation mit Wasser und bringt die Hydroxyde mit Wasser, dem man etwas Chlorammonium und Wasser zugesetzt hat, auf das Filter und wäscht sie mit derselben Flüssigkeit ohne Unterbrechung aus, bis eine angesäuerte Probe des Filtrats keine Reaction auf Ferrocyankalium mehr giebt.

Danach behandelt man die Hydroxyde mit Salzsäure, in welcher sie sich, wenn richtig gearbeitet wurde, vollständig lösen. Ein etwa vorhandener unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden muss, nach dem Auswaschen, nochmals mit Natronlauge zersetzt und wie angegeben, in Lösung gebracht werden.

Die Lösung enthält die Chloride von Uran, Kupfer und Eisen, und ist, falls die Ferrocyanide gut ausgewaschen worden sind, frei von Arsen- und Phosphorsäure. Zur Abscheidung des Eisens versetzt man die, wenn nöthig, durch Eindampfen concentrirte und mit Ammoniak annähernd neutralisirte, aber noch klare Flüssigkeit mit Ammoniumcarbonat in mässigem Ueberschuss, lässt längere Zeit stehen, damit das Eisen sich vollständig abscheiden kann, und filtrirt das Eisenhydroxyd ab. Nachdem man dasselbe mit Wasser, dem etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt wurde, ausgewaschen hat, verjagt man die grösste Menge des letzteren durch Erhitzen, wobei ein Theil des Urans als gelblicher, flockiger Niederschlag ausfällt, löst denselben in Chlorwasserstoffsäure und fällt in der erhitzten Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus. In der vom Kupfersulfid abfiltrirten, durch Eindampfen concentrirten Lösung wird das Uran mit Ammoniak gefällt, worauf man es als Oxyduloxyd bezw. Oxydul bestimmt (S. 654).

Ist Phosphorsäure nicht zugegen, so kann man auch folgenden Gang einschlagen. Nachdem man das feingepulverte Erz mit concentrirter Salpetersäure zersetzt hat, verdampft man zur Trockne und macht durch Eindampfen mit Salzsäure in der gewohnten Weise die Kieselsäure unlöslich. In der salzsauren Auflösung des Rückstandes reducirt man die Arsensäure entweder durch vorheriges Einleiten von schwefliger Säure, oder einfach durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erhitzte Lösung, und filtrirt den aus Gangart,

Schwefel und Schwefelmetallen bestehenden Rückstand ab. Das Filtrat versetzt man mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat und fügt Schwefelammonium hinzu, wodurch Eisen, Zink etc. gefällt werden, während Uran in Lösung bleibt. Nachdem man den Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen hat, kocht man das gesammte Filtrat eine Zeit lang zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats und darauf auf Zusatz von Salzsäure, zur Zersetzung des Ammoniumsulfids, bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs. Darauf wird zur Oxydation des Uranoxyduls mit etwas Salpetersäure gekocht und schliesslich das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt.

Handelt es sich um die Bestimmung sämmtlicher im Uranpecherz vorkommenden Bestandtheile, so verfährt man folgendermaassen. Man digerirt das Mineral mit Salpetersäure und zersetzt den hierbei bleibenden Rückstand durch Erhitzen mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Die Kieselsäure wird abfiltrirt und im Filtrat, nach Verdampfen der überschüssigen Säure, alles durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung Fällbare abgeschieden. Zur Trennung der Sulfide zieht man Arsen, Antimon (Selen) durch Schwefelammonium bezw. Schwefelnatrium (bei Gegenwart von Kupfer) aus, löst die übrigen Schwefelmetalle in Salpetersäure, scheidet Blei als Sulfat, danach Wismuth als Oxychlorid und zuletzt Kupfer als Rhodanür ab. Ein Theil des Bleies kann sich auch im unlöslichen Rückstande befinden. Das vom Schwefelwasserstoffniederschlage getrennte Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium gefällt, wodurch Uran, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan abgeschieden werden. Man löst in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure und fällt Eisen und Uran mit Ammoniak aus, welche zur vollständigen Trennung von Nickel und Kobalt gelöst und von neuem gefällt werden.

Zur Trennung des Eisens vom Uran glüht man die Oxyde im Wasserstoffstrome, wodurch das Eisen zu Metall und das Uran zu Oxydul reducirt wird; letzteres ist in verdünnter Salzsäure unlöslich. Zieht man den Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus, so bleibt also Uranoxydul zurück, welches nach nochmaligem Glühen im Wasserstoff als solches gewogen wird.

War Chromoxyd zugegen, so bleibt dasselbe beim Uranoxydul zurück. In diesem Falle erwärmt man den Glührückstand mit verdünnter Salpetersäure, wodurch Uranoxydul in Lösung geht, während Chromoxyd zurückbleibt.

Die Trennung von Magnesium, Calcium, Natrium in der vom Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirten Lösung geschieht nach später zu beschreibenden Methoden. Zu beachten ist, dass bei einem Gehalt des Minerals an Vanadin, dieses sich ebenfalls in dem Filtrate befindet.

Das Vanadin bestimmt man am besten in einer besonderen Probe,

indem man dieselbe mit dem gleichen Gewichte Kaliumnitrat etwa eine Stunde lang im Silbertiegel zum Schmelzen erhitzt. Die ausgelaugte Schmelze, welche alles Vanadin als Kaliumvanadat enthält, wird zur Verjagung der Salpetersäure zur Trockne verdampft, und der in Salzsäure gelöste Rückstand mit schwefliger Säure behandelt, wodurch das Selen abgeschieden wird. In der vom Selen abfiltrirten Lösung verjagt man die schweflige Säure durch Kochen, oxydirt das bei der Reduction mit schwefliger Säure gebildete Vanadintetroxyd, V_2O_4, durch Salzsäure und etwas Kaliumchlorat wieder zu Pentoxyd, V_2O_5, entfernt durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure das freie Chlor und bestimmt das Vanadinpentoxyd auf jodometrischem Wege nach S. 237.

Das vorhin erhaltene Selen kann gewogen werden. Man betrachtet diese Bestimmung aber als Controle und bestimmt besser das Selen durch Erhitzen einer neuen Probe des fein gepulverten Erzes im Chlorstrome. Hierdurch wird, neben den Chlorverbindungen von Wismuth, Arsen, Antimon, Vanadin, Eisen und Schwefel, alles Selen als Chlorselen verflüchtigt, in verdünnter Salzsäure aufgefangen und kann in der Vorlageflüssigkeit, nachdem man dieselbe durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade vom Chlor befreit hat, durch Reduction mit schwefliger Säure abgeschieden werden.

Indium.

Qualitativer Nachweis.

Die Reactionen des Indiums bieten wenig für den Nachweis des Metalls Charakteristisches. Die meisten Fällungen sind weiss, nur das durch Schwefelwasserstoff aus neutraler oder essigsaurer Lösung gefällte Schwefelindium ist gelb. Der Niederschlag entsteht auch in mineralsauren Lösungen, wenn dieselben stark mit Wasser verdünnt werden. Der durch Schwefelammonium bewirkte Niederschlag ist weiss; seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Wird das durch Schwefelwasserstofffällung erhaltene gelbe Indiumsulfid mit gelbem Schwefelammonium gekocht, so wird es weiss und löst sich theilweise; aus der erkalteten Lösung scheidet sich wieder ein weisser, voluminöser Niederschlag ab.

Das charakteristische Erkennungsmerkmal für Indium sind zwei indigblaue Linien im Spectrum, welche mit Chlorindium oder bei den mit Salzsäure befeuchteten Indiumverbindungen intensiv, aber nur vorübergehend erhalten werden, mit Schwefelindium dagegen längere Zeit sichtbar sind. Stellt man den Apparat so ein, dass die Natriumlinie beim Theilstrich 50 der Scala liegt, so befinden sich die Indiumlinien bei den Theilstrichen 110 und 147. Die Flamme des Bunsenbrenners wird durch Indiumverbindungen eigenthümlich blauviolett gefärbt.

Quantitative Bestimmung des Indiums.

Man fällt die Lösung in der Siedehitze mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, wodurch das Indiumhydroxyd, welches kalt gefällt einen dem Aluminiumhydroxyd ähnlichen voluminösen Niederschlag bildet, sich dicht und leichter filtrirbar abscheidet. Der Niederschlag hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $In(OH)_3$; man verwandelt ihn durch Glühen in Indiumoxyd, In_2O_3. Das Filter wird für sich nach dem Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt.

Man kann das Indium auch als Schwefelindium bestimmen, indem man die Lösung des Sulfats mit Natriumacetat versetzt und mit Schwefelwasserstoff fällt. Der Niederschlag ist schleimig und von etwas dunk-

lerer Farbe als die des Cadmiumsulfids. Durch Glühen im Wasserstoffstrome erhält man das Sulfid In_2S_3.

Trennung des Indiums.

Bei dem spärlichen Vorkommen des Indiums handelt es sich zum Nachweis und zur Bestimmung des Metalls zunächst darum, dasselbe in eine concentrirtere Form zu bringen, d. h. die Hauptmenge des Stoffes, in welchem das Metall vorkommt, zu entfernen, um einen Rückstand zu erhalten, welcher bedeutend reicher an Indium ist. Ein eigentliches Indiummineral ist bis jetzt nicht aufgefunden worden; das Metall kommt stets mit Zink zusammen vor und zwar vorzüglich in Zinkblenden, aus welchen es bei der Verhüttung in das metallische Zink übergeht. So enthält das Freiberger Zink höchstens 0,1 Proc. Indium.

Um das Indium aus dem Zink darzustellen, bezw. in demselben zu bestimmen, löst man das Metall in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf, giebt aber nur so viel Säure zu, dass ein geringer Theil des Zinks ungelöst bleibt, mit welchem man, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, die Lösung 24 bis 36 Stunden digerirt. Das Indium befindet sich alsdann in einem aus Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, Arsen und Eisen (Zink) bestehenden Schlamm.

Die Trennung des Indiums von diesen Metallen beruht nun nach Bayer[1]) darauf, dass eine Indiumlösung durch Kochen mit Natriumhydrosulfit alles Indium in Form von Sulfit, $2\,In_2O_3$, $3\,SO_2$, abscheidet, während die anderen Metalle, namentlich in Gegenwart von Chlorammonium, nicht gefällt werden.

Nachdem man die Chlorzinklösung von dem Metallschlamm abgegossen und letzteren von dem ungelöst gebliebenen Zink durch Abschlämmen getrennt hat, löst man zurückgebliebenes basisches Chlorzink durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Man löst in Salpetersäure, fügt, ohne das gebildete Zinnoxyd abzufiltriren, Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu und erhitzt, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Die wässerige Lösung des Rückstandes enthält die Sulfate von Indium, Zink, Cadmium, Eisen und Kupfer, neben wenig Bleisulfat, während die grösste Menge des letzteren ungelöst zurückbleibt. Durch Versetzen des Filtrats mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak werden die Hydroxyde von Indium und Eisen gefällt, zugleich aber auch eine geringe Menge von Zink, Cadmium und Kupfer. Man wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in einer möglichst geringen Menge Chlorwasserstoffsäure, versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss von Natriumhydrosulfit und kocht, bis der Geruch nach schwef-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 372 (1871).

liger Säure fast verschwunden ist. Hierdurch wird, wie oben erwähnt, alles Indium als Sulfit in Form eines feinen, krystallinischen Pulvers, welches frei von Kupfer, Zink, Cadmium und Eisen ist, abgeschieden. Man wäscht dasselbe rasch mit heissem, vorher ausgekochtem Wasser aus und zwar am besten in einer Atmosphäre von Kohlensäure, weil sich sonst durch die Einwirkung der Luft eine kleine Menge Eisen mit abscheiden kann. Eventuell löst man das Salz in Natriumhydrosulfit und fällt es durch Kochen nochmals aus, wodurch man es völlig eisenfrei erhält.

Das so erhaltene Indiumsulfit kann aber noch mit Blei und Alkalien verunreinigt sein, weil Bleilösungen ebenfalls durch Natriumsulfit gefällt, und Alkalien leicht durch unlösliche Indiumverbindungen mit niedergerissen werden. Man löst daher das Indiumsulfit in wässeriger, schwefliger Säure, wobei das Bleisulfit zurückbleibt und kann nun durch Kochen der Lösung das Indiumsalz frei von Natrium erhalten.

Böttger[1]) fällt das Indium aus der schwefelsauren Lösung in metallischem Zustande durch Zink aus und verfährt folgendermaassen.

Nachdem man wie bei der vorhergehenden Methode die schwefelsaure Lösung des Metallschlammes hergestellt, also vom Bleisulfat und Zinnoxyd abfiltrirt hat, fällt man durch Schwefelwasserstoff alle fällbaren Metalle aus. Da aber selbst aus stark sauren Lösungen meistens gleichzeitig etwas Schwefelindium niederfällt, so erhitzt man das Ganze einige Zeit zum Sieden, um das Indium wieder zu lösen, und filtrirt. Das Filtrat wird durch gelindes Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit und darauf mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wodurch alles Indium als Hydroxyd, verunreinigt durch Bleioxyd und Eisenoxyd, in Gestalt eines schmutzig ockergelben Niederschlages abgeschieden wird. Nachdem man denselben mit heissem Wasser ausgewaschen hat, löst man ihn in einer reichlichen Menge verdünnter Schwefelsäure, um das Bleioxyd in Bleisulfat überzuführen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und hat nunmehr eine Lösung von Indium- und Eisensulfat, aus welcher man das Indium durch Einlegen einer Stange von chemisch reinem Zink ausfällt. Von etwa noch anhaftenden Spuren von Eisen reinigt man das Metall, indem man es in Salzsäure unter Erwärmen löst und nochmals durch Zink abscheidet. Zur Bestimmung wird die salzsaure Lösung des Indiums, wie S. 664 angegeben, gefällt.

Nach diesen Methoden lässt sich auch das Indium aus dem Ofenrauche der Zinkhütten isoliren. Man fällt die salzsaure Auflösung des Staubes durch metallisches Zink und trennt das Indium, wie oben angegeben, von den übrigen, hierdurch mitgefällten Metallen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **107**, 39 (1869).

Um das Indium aus der Blende zu erhalten, wird dieselbe, fein gemahlen, bei dunkler Rothgluth geröstet, wodurch Zinksulfat und Indiumsulfat gebildet werden. Durch Auslaugen mit Wasser erhält man eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Lösung, aus welcher durch metallisches Zink unreines Indium gefällt wird. Die Reinigung des letzteren geschieht nach den vorhin beschriebenen Methoden.

Aus salzsauren oder schwefelsauren Lösungen kann das Indium auch als basisches Sulfat gefällt und vom Zink etc. getrennt werden. Man fügt etwas verdünnte Schwefelsäure zur Lösung, neutralisirt mit Natriumcarbonat, bis eben eine Trübung entsteht, fügt Natriumacetat hinzu und kocht. Da der Niederschlag schwierig zu filtriren ist, so wäscht man ihn durch Decantation mit Wasser aus.

Die Trennung des Indiums von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt und Eisenoxydul kann, in chlorwasserstoff- oder salpetersaurer Lösung, auch durch Baryumcarbonat in der Kälte geschehen. Eine eisenoxydhaltige Lösung muss vorher zu Oxydullösung reducirt werden. Den aus Indiumhydroxyd und überschüssigem Baryumcarbonat bestehenden Niederschlag löst man in möglichst wenig Salzsäure, fällt das Baryum als Sulfat und aus dem, Indiumsulfat enthaltenden Filtrate das Indium durch Ammoniak.

Thallium.

Qualitativer Nachweis.

Befindet sich das Thallium in Lösung, so hat man es in den meisten Fällen mit Thalloverbindungen zu thun, welche dem Oxydul Tl_2O entsprechen. Von diesen sind leicht löslich in Wasser das Sulfat, Nitrat, das einfach- und zweifachsaure Phosphat, das Tartrat und Acetat. Schwer löslich sind das Carbonat, das normale Phosphat und noch weniger das Chlorid; am wenigsten löslich ist das Thallojodid (1 Thl. erfordert 16000 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 800 Thle. von 100°). Salpetersäure oxydirt die Thallosalze nicht höher, beim Erhitzen mit Königswasser werden sie in Thallichlorid verwandelt.

Kali- oder Natronlauge, sowie Ammoniak fällen die wässerigen Lösungen nicht. Alkalicarbonate fällen nur die concentrirten Lösungen, da etwa 5 Thle. Thallocarbonat bei gewöhnlicher Temperatur von 100 Thln. Wasser gelöst werden.

In nicht zu verdünnten Lösungen fällt Chlorwasserstoffsäure einen weissen, flockigen, dem Silberchlorid sehr ähnlichen Niederschlag von Thallochlorid, welcher am Licht dunkler wird.

100 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen etwa 0,2 Thle., bei 100° etwa 1,5 Thle. In verdünnter Salzsäure ist der Niederschlag noch weniger löslich, in Alkohol unlöslich.

Kaliumjodid fällt auch aus stark verdünnten Lösungen hellgelbes Thallojodid, TlJ, welches in überschüssigem Kaliumjodid noch weit unlöslicher ist, als oben angegeben wurde. Von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Kalilauge wird es nicht zersetzt, von Salpetersäure aber unter Ausscheidung von Jod angegriffen. Natriumthiosulfat löst es in der Kälte schwer (Unterschied von Bleijodid).

Platinchlorid erzeugt in nicht zu sehr verdünnten Lösungen einen hellgelben Niederschlag von Thalliumplatinchlorid, Tl_2PtCl_6, welcher in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist (in 15600 Thln.).

Schwefelwasserstoff fällt stark mineralsaure Lösungen nicht. Ist aber Antimon oder arsenige Säure zugegen, so scheiden sich gelb bis

orange gefärbte Verbindungen von Thallosulfid mit Schwefelarsen und Schwefelantimon ab. In neutralen oder schwach sauren Lösungen fällt Schwefelwasserstoff einen Theil des Thalliums, aus der Acetatlösung aber alles Metall als schwarzes Thallosulfid aus.

Derselbe Niederschlag entsteht durch Schwefelammonium in alkalischer Lösung. Das Thallosulfid ist in Ammoniak, Schwefelammonium und Cyankalium unlöslich, in Essigsäure nur sehr wenig, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. An der Luft oxydirt es sich leicht zu Oxydulsulfat, in der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich.

Zink fällt das resultirende Thallium in Gestalt schwarzer Krystallblättchen aus.

Thalliumoxydulsalze werden durch Kochen mit Königswasser in Thallichlorid verwandelt. Aus dieser Lösung fällen Alkalien Thallihydroxyd, $Tl(OH)_3$. Schwefelwasserstoff reducirt sie unter Abscheidung von Schwefel zu Oxydullösung. Salzsäure fällt die Lösung nicht, Kaliumjodid erzeugt einen Niederschlag von Thallojodid, unter Abscheidung von Jod. Die Thallisalze, welche dem Oxyd Tl_2O_3 entsprechen, sind nur in saurer Lösung beständig, Wasser zersetzt sie unter Abscheidung von Thallihydroxyd. Das Sulfat und Nitrat entstehen durch Auflösen des Oxyds in den betreffenden Säuren.

Die empfindlichste Probe auf Thallium ist die spectralanalytische. Thalliumverbindungen färben die Flamme des Bunsenbrenners intensiv grün. Das Spectrum der Thalliumflamme besteht aus einer sehr glänzenden, grünen Linie, welche auf der Scala bei dem Theilstrich 67 liegt, wenn die Natriumlinie auf 50 eingestellt ist.

Die Entdeckung von Spuren von Thallium kann auf diese Weise in sehr einfacher Weise geschehen, indem man eine Probe der fein gepulverten Substanz, z. B. eines Kieses, an der Oese eines Platindrahtes an den Rand einer Bunsenflamme bringt, die Flamme durch den Spectralapparat beobachtet und nun die Probe in den Saum der Flamme einführt.

Nach Crookes lässt sich das Thallium noch in etwa 0,03 g Substanz entdecken, wenn es im Verhältniss von 1 : 500 000 vorhanden ist. Bei sehr geringen Mengen besteht das Erscheinen der grünen Linie nur in einem Aufblitzen. Ist viel Natriumsalz zugegen, so muss man die Natriumlinie, deren Intensität die Beobachtung der Thalliumlinie stört, abblenden, oder man bringt die Probe etwas feucht in die Flamme und beobachtet das zuerst auftretende Spectrum. Lässt sich auf leichte Weise eine Concentration des Thalliumgehaltes erreichen, so erhält man eine länger dauernde Erscheinung; so wird man beispielsweise bei Untersuchung des Rohschwefels, welcher, wenn er aus thalliumhaltigen Kiesen stammt, selbst thalliumhaltig ist, den Schwefel in Schwefelkohlenstoff lösen und den unlöslichen Rückstand im Apparate prüfen.

Qualitative Trennung des Thalliums.

Von den aus mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen trennt man das Thallium durch dieses Reagens und scheidet es im Filtrate mit den durch Ammoniak und Schwefelammonium fällbaren Sulfiden zusammen aus. Kommt es nur auf den Nachweis von Spuren des Metalls an, so prüft man den Sulfidniederschlag direct spectralanalytisch. Sind dagegen durch specielle Reagentien fällbare Mengen vorhanden, so löst man den Sulfidniederschlag in Salzsäure, behandelt die Lösung mit schwefliger Säure, um sicher alles Eisen in Oxydul zu verwandeln, und fällt, nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak, das Thallium durch Jodkalium als Thallojodid, welches spectralanalytisch zu prüfen ist.

Sonstige specielle Trennungen von einzelnen Metallen siehe bei den quantitativen Trennungen.

Trennung des Wismuths vom Thallium.

Thallium kommt häufig in Mineralien vor, welche Wismuth enthalten. Man hat es auch in pharmaceutischen Wismuthpräparaten nachgewiesen. Man fügt zu der sauren Lösung einen Ueberschuss von Natriumcarbonat, alsdann etwas schwefelfreies Cyankalium, erwärmt schwach und lässt zehn Minuten lang stehen. Versetzt man das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelammonium, so geben sich die geringsten Spuren von Thallium durch die Bildung von Schwefelthallium zu erkennen, welches bei schwachem Erhitzen (nicht bis zum Sieden) sich in Form von dunkelbraunen, fast schwarzen Flocken abscheidet.

Man kann auf diese Weise noch 1 Thl. Thallium in 10 000 Thln. Wismuth nachweisen. Ist die Menge so gering, dass nur eine dunkle Färbung der Lösung entsteht, so bilden sich doch nach längerem schwachem Erwärmen einige Flocken des Sulfids, welche, in der Spitze des Filters gesammelt, zum spectroskopischen Nachweis genügen.

Ist die Menge des Sulfids so gering, dass sie vom Filter nicht entfernt werden kann, so schabt man die dunkle Stelle des Papiers, nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier, ab, bringt die Papierfasern in das Oehr eines Platindrahtes und hält dieses in die Flamme des Spectroskops.

Quantitative Trennung und Bestimmung des Thalliums.

Wie beim Indium handelt es sich auch hier darum, das Thallium aus der grossen Menge anderer Stoffe, in denen es in kleiner Menge

vorkommt, zunächst in mehr oder weniger reinem Zustande entweder als Metall oder als Salz abzuscheiden.

Im Flugstaub, welcher sich beim Rösten der Schwefelkiese bildet, kommt das Thallium zusammen vor mit Quecksilber, Kupfer, Blei, Zinn, Arsen, Antimon, Cadmium, Wismuth, Eisen, Zink, Kalk, Selen, sowie mit Ammoniumsalzen, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Der Gehalt dieses Materials an Thallium ist sehr verschieden und erreicht selten $^1/_4$ Proc., obgleich in einigen schon bis 8 Proc. des Metalls gefunden wurde.

Nach Crookes[1]) verfährt man in folgender Weise. Man erhitzt den Staub bis zur dunkeln Rothgluth, um durch die vorhandene Schwefelsäure alle Chlorwasserstoffsäure auszutreiben. Alsdann giesst man auf die Masse siedendes Wasser, rührt gut um und lässt 24 Stunden stehen, damit der ungelöste Rückstand sich absetzen kann. Die klare Lösung wird abgehebert, der Rückstand gewaschen und aufs neue mit kochendem Wasser angerührt. Aus den vereinigten, abgekühlten Flüssigkeiten fällt man durch einen grossen Ueberschuss von concentrirter Chlorwasserstoffsäure das Thallium als unreines Thallochlorid aus. Die Angabe von Crookes, dass er aus drei Tonnen des Materials etwa 30 kg rohes Chlorid erhalten hat, giebt einen Anhaltspunkt über die zur Analyse zu verwendende Menge. Die Stärke der spectralanalytischen Reaction giebt auf keinen Fall eine annähernde Vorstellung über den Gehalt des Flugstaubes. Eine Analyse, wenn auch nur in oberflächlicher Weise ausgeführt, ist nöthig, um zu wissen, ob ein Material der Verarbeitung auf Thallium werth ist.

Zur Reinigung des erhaltenen Chlorürs erhitzt man dasselbe mit dem gleichen Gewicht an concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale, bis die grösste Menge der freien Säure verjagt ist. Alsdann ist man sicher, dass alle Salzsäure ausgetrieben und das Thallium in Hydrosulfat umgewandelt ist. Die Masse wird in der 20 fachen Menge Wasser gelöst, annähernd mit Kalk neutralisirt und die Lösung filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrate fällt fast reines Thallochlorid aus, welches abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelammonium fünf Minuten lang gekocht wird, wodurch es sich in Thallosulfid verwandelt.

Bestimmung des Thalliums als Thalliumplatinchlorid.

Das Sulfid wird unter möglichstem Luftabschluss mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen und in Salpetersäure gelöst. Man neutralisirt die kochende Lösung mit Natriumcarbonat und fügt, nach dem Erkalten, eine Lösung von Platinchlorid hinzu, wodurch Thalliumplatinchlorid gefällt wird. Der ausgewaschene Niederschlag

---

[1]) Select Methods 1894, 3. Aufl., S. 345.

wird geglüht, wobei sich eine Legirung von Thallium und Platin bildet. Durch fortgesetztes Glühen, zuletzt bis zur Weissgluth, wird allmählich alles Thallium verflüchtigt. Der Niederschlag von Thalliumplatinchlorid hat die unangenehme Eigenschaft, leicht durchs Filter zu laufen.

Bestimmung als Thallojodid.

Nach Baubigny[1]) fällt man die neutrale, auf 80 bis 90° erwärmte Lösung mit einer solchen Menge von Jodkalium, dass die Lösung nach der Fällung noch mindestens 1 Proc. dieses Salzes enthält (vergl. S. 668). Bei der erwähnten Temperatur setzt sich der Niederschlag gut ab und haftet nicht am Glase, man filtrirt aber erst nach gänzlichem Abkühlen. Der Niederschlag wird durch Decantation mit einer 1 proc. Jodkaliumlösung gewaschen und diese durch etwa 82 proc. Alkohol (4 Vol. Alkohol von 98° und 1 Vol. Wasser) verdrängt. In solchem Alkohol ist das Jodkalium löslich, das Thallojodid unlöslich.

Um das Trocknen auf gewogenem Filter zu umgehen, entfernt man das auf gewöhnlichem Filter gesammelte und getrocknete Jodür so viel wie möglich vom Papier, löst das noch anhaftende in einigen Tropfen warmer, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure, 2 Vol. Wasser) und dampft das Filtrat in einem tarirten Porcellantiegel auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Trockne. Das gebildete Chlorid wird durch einen Tropfen einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure zersetzt, wobei sich durch Zersetzung von etwas Thallisalz eine kleine Menge Jod ausscheiden kann. Letzteres wird nach dem Verdampfen der Lösung durch Erhitzen bei 170° verflüchtigt, bei welcher Temperatur das Thallojodid keine Veränderung erleidet. Danach schüttet man die bei Seite gestellte Hauptmenge des Niederschlages hinzu, trocknet wieder und wägt.

Elektrolytische Abscheidung des Thalliums.

Aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes lässt sich das Thallium elektrolytisch quantitativ als Metall abscheiden, es kann aber nicht gewogen werden, weil es sich an der Luft oxydirt. G. Neumann hat daher in meinem Laboratorium eine andere Bestimmungsmethode geprüft und als bewährt befunden, welche sich darauf gründet, das elektrolytisch abgeschiedene Thallium in Säure zu lösen, den entwickelten Wasserstoff zu messen und aus dem gefundenen Gasvolumen die Thalliummenge zu berechnen.

---

[1]) Compt. rend. **113**, 544 (1891).

Zur Elektrolyse benutzt man das in Fig. 65 abgebildete, aus unten angegebenen Gründen in dieser Form construirte Zersetzungsgefäss *K*. Dasselbe besteht aus einem Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt, welches zwei 9 qcm grosse Platinbleche enthält; letztere sind an zwei Platindrähten befestigt, welche in die Glaswand eingeschmolzen sind und aussen in Oesen zur Verbindung mit der Stromquelle endigen. In diesem Kölbchen

Fig. 65.

K

Fig. 66.

b M N a K

löst man das abgewogene Thalliumsalz und etwa 5 g Ammoniumoxalat auf und elektrolysirt nach dem Verdünnen mit Wasser mit einem Strom von 0,1 Amp. Das Ende der Fällung wird mit Schwefelammonium ermittelt.

Bevor man nun das Gefäss mit dem zur Messung des Wasserstoffs dienenden Apparat in Verbindung bringt, muss das durch Zersetzung des Ammoniumoxalats gebildete Ammoniumcarbonat entfernt werden, damit dem Wasserstoff keine Kohlensäure sich beimischt. Zu diesem Zwecke hat Neumann die in Fig. 65 abgebildete selbstthätige Waschvorrichtung construirt, welche durch Oeffnen des Quetsch-

hahnes in Thätigkeit gesetzt wird. Der Strom wird erst unterbrochen, nachdem sämmtliches Ammoniumcarbonat ausgewaschen ist. Um die an den Elektroden haftenden Gasbläschen zu entfernen, ist es nach beendetem Auswaschen erforderlich, das Kölbchen kurze Zeit zu erwärmen.

Danach füllt man das Kölbchen ganz mit Wasser und verbindet es, wie in Fig. 66 (a. v. S.) ersichtlich, durch ein Stück Gummischlauch mit der Messbürette. Durch vorsichtiges Heben des mit Wasser gefüllten Niveaurohres *N* lässt man bei geöffnetem Hahn *a* soviel Wasser in die Bürette *M* eintreten, dass das Kölbchen und die Bohrung des Hahnes *a* mit Wasser gefüllt sind. Der Hahn *a* wird hierauf geschlossen, das Niveaurohr *N* mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllt und durch Heben desselben die Bürette *M* bei geöffnetem Hahne *b* mit Säure gefüllt, worauf der Hahn *b* geschlossen wird. Oeffnet man jetzt den Hahn *a*, so tritt die Säure zu dem Thallium, und löst dasselbe unter Entwickelung einer äquivalenten Menge von Wasserstoff, dessen Volumen nach beendeter Zersetzung und nachdem man das Niveaurohr so eingestellt hat, dass die Oberflächen der Flüssigkeiten in *M* und *N* in gleicher Höhe stehen, abgelesen wird. Nachdem man noch die erforderliche Correction, auf Grund des gleichzeitig beobachteten Barometerstandes und der Temperatur angebracht hat, ergiebt sich das Gewicht des Thalliums aus der in Gewicht umgewandelten Wasserstoffmenge nach der Formel:

$$Tl + HCl = TlCl + H.$$

Maassanalytische Bestimmung des Thalliums.

Thallochlorid wird durch Kaliumpermangant leicht zu Oxydsalz oxydirt, und die Endreaction ist noch schärfer als bei der entsprechenden Eisenbestimmung. Die Bedingungen sind, dass das Metall als Chlorür vorhanden ist, dass also, wenn ein anderes Salz vorliegt, der Lösung Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird. Dass das Salz ein Oxydulsalz sein muss, ist selbstredend, eventuell ist daher eine Reduction mit schwefliger Säure vorzunehmen, deren Ueberschuss verjagt wird. In anbetracht der geringen Löslichkeit des Thallochlorids muss auf etwa 1 g Salz ein halbes Liter Wasser zugegen sein.

Um metallisches Thallium auf diese Weise zu bestimmen, löst man ca. 0,5 g in verdünnter Schwefelsäure, verdünnt mit einem halben Liter Wasser, versetzt mit einigen Cubikcentimetern Chlorwasserstoffsäure und einigen Tropfen schwefliger Säure. Nachdem man letztere durch halbstündiges Kochen verjagt hat, titrirt man die nicht vollständig abgekühlte Lösung mit Chamäleon.

Um Thallium aus Schwefelkies auszuziehen, destillirt man, nach Crookes, eine grössere Menge des Kieses aus einer gusseisernen Retorte bei heller Rothgluth und fängt den überdestillirenden Schwefel auf. Dieser ist von dunkelgrüner oder grauer Farbe und enthält alles

Thallium. Am besten löst man den Schwefel in Schwefelkohlenstoff, wobei das Thalliumsulfid im Rückstande bleibt und nach dem Lösen in heisser Schwefelsäure, der man etwas Salpetersäure zusetzt, weiter von Eisen, Kupfer, Zink etc. getrennt und bestimmt werden kann. Man kann auch den thalliumhaltigen Schwefel mit Natriumhydroxyd und Wasser kochen, bis er gelöst ist. Nach Abziehen der klaren Lösung bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher wie vorhin gelöst und weiter behandelt wird, indem man das schliesslich erhaltene thalliumhaltige Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure und Natriumsulfit versetzt, um das Thallium als Chlorür abzuscheiden. Bei dieser Behandlung bleibt aber etwas Thallium in der Schwefelalkalilösung gelöst.

Die Kiese können nach Crookes auch in folgender Weise auf nassem Wege behandelt werden. Man erwärmt die Substanz mit Königswasser, bis alles Lösliche gelöst und der Schwefel rein gelb abgeschieden ist. Alsdann wird verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure verdampft, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe auftreten und der Rückstand fast trocken ist. Man nimmt mit vielem, heissem Wasser auf, versetzt mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction und darauf mit Cyankalium, welches gänzlich frei ist von Schwefelkalium. Nachdem man einige Zeit gelinde erhitzt hat, wird filtrirt. Der Rückstand enthält alles Blei und Wismuth als Carbonate, während das Thallium in Lösung ist und durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden kann. Antimon, Zinn und Arsen bleiben in der Schwefelalkalilösung gelöst, ebenso das Kupfersulfid in der Cyankaliumlösung. Nach dem Abfiltriren und Waschen wird das Thalliumsulfid in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

Aus den Rückständen der Nauheimer Mineralquelle isolirt Böttger das Thallium, indem er die concentrirte Lösung mit etwas Platinchlorid fällt, und den Niederschlag fünf- oder sechsmal mit dem dreifachen Gewichte Wasser auskocht. Der ungelöste Rückstand besteht aus den Platindoppelsalzen des Cäsiums, Rubidiums und Thalliums. Man kocht denselben mit einer verdünnten Lösung von Kaliumhydroxyd und etwas Natriumthiosulfat, wodurch eine klare Lösung erhalten wird, aus welcher man nach Zusatz von Cyankalium das Thallium durch Schwefelwasserstoff fällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird gewaschen, in Schwefelsäure gelöst und aus der Lösung das Thallium durch Zink ausgeschieden.

Die Salzsäure des Handels enthält zuweilen Thallium. Man neutralisirt sie mit einem Alkali, fügt Schwefelammonium hinzu und löst den aus Schwefelthallium, Schwefeleisen und anderen Metallsulfiden bestehenden Niederschlag in Schwefelsäure. Aus dieser Lösung fällt man das Thallium durch Salzsäure als Thallochlorid.

Aus den Mutterlaugen der Zinkvitriolwerke zu Goslar erhält man das Thallium durch Fällen mit Zink, wodurch Kupfer und Cadmium ebenfalls gefällt werden. Der vom Zink abgeschlämmte und ge-

waschene Metallschwamm wird mit verdünnter kalter Schwefelsäure behandelt, wobei Cadmium und Thallium in Lösung gehen, während Kupfer zurückbleibt. Aus dem Filtrate fällt man das Thallium entweder mittelst Chlorwasserstoffsäure oder Kaliumjodid.

Trennung des Thalliums von Silber.

In saurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff das Silber allein. Liegt ein Gemisch von Chloriden vor, so löst Königswasser daraus nur das Thallium als Thallichlorid. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird gekocht und heiss filtrirt, der Rückstand mit warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen. Aus der Lösung fällt man das Thallium, nach der Reduction mit schwefliger Säure, als Platindoppelsalz. Man kann auch die Thallichloridlösung mit Jodkalium fällen, wobei neben Thallojodid Jod abgeschieden wird. Durch Erhitzen auf gewogenem Asbestfilter bis gegen 170° (s. S. 672), lässt sich das überschüssige Jod, insofern es beim Waschen mit Jodkaliumlösung und Alkohol nicht entfernt wurde, verflüchtigen. Wegen der geringen Löslichkeit der Thalliumchloride ist die auf derselben beruhende Trennung von Silber umständlich. Am besten trennt man die beiden Metalle, wenn sie als Chloride oder Jodide zusammen vorkommen, durch Reduction mit metallischem Zink. Aus dem durch Auswaschen von Chlor befreiten Metallgemisch löst verdünnte Schwefelsäure nur das Thallium.

Trennung von Blei.

Die beiden Metalle lassen sich durch Cyankalium und Natriumcarbonat trennen (S. 675), wobei Bleicarbonat zurückbleibt. Aus der Lösung fällt das Thallium durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff.

Man kann auch aus der Lösung der beiden Metalle das Blei als Sulfat abscheiden.

Liegen Thallium und Blei in Form unlöslicher Salze vor, so verwandelt man das erstere durch Kochen mit Königswasser in lösliches Thallichlorid, welches von dem beim Erkalten auskrystallisirenden Blei abfiltrirt wird. Das noch in Lösung befindliche Blei kann durch Zufügen von etwas Schwefelsäure gefällt werden.

Werner gründet eine vorzügliche Trennung von Blei und Thallium auf das Verhalten der beiden Metalle gegen Thiosulfat und Jodkalium. Fügt man zu einer neutralen oder alkalischen Bleilösung eine Lösung von Natriumthiosulfat, so entsteht ein weisser Niederschlag von Bleithiosulfat, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, unter Bildung eines Doppelsalzes löst. Aus dieser Lösung wird Blei durch die meisten Fällungsmittel, wie Sulfate, Chloride, Jodide etc., nicht mehr gefällt.

Thiosulfat bringt in der neutralen Lösung eines Thalliumsalzes keinen Niederschlag hervor; auf nachherigen Zusatz von Jodkalium fällt aber alles Thallium als gelbes Jodür aus.

Zur Trennung des Bleies von Thallium fügt man daher zu der sorgfältig neutralisirten Lösung der beiden Metalle so viel Natriumthiosulfat, dass der Bleiniederschlag sich wieder löst, und darauf Jodkalium.

Diese Reaction ist zur Auffindung des Thalliums neben Blei fast so scharf wie die spectralanalytische. Man kann einen Theil Thallium in 653 600 Thln. Lösung neben 5000 Thln. Blei mit Leichtigkeit auf diese Weise erkennen. Die

Trennung des Thalliums von Quecksilber

durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung ist nicht ganz scharf, da das gefällte Quecksilbersulfid eine geringe Menge Thallium mit niederreisst. Befindet sich das Quecksilber als Oxydsalz in Lösung, so kann die Trennung durch Jodkalium bewirkt werden, von welchem man allmählich so viel zusetzt, dass das gebildete rothe Quecksilberjodid sich wieder löst. Im Flugstaub von der Kiesröstung findet sich Quecksilber häufig neben Thallium.

Trennung des Thalliums von Kupfer.

Bezüglich der Trennung durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gilt dasselbe, was bei der vorhergehenden Trennung gesagt wurde. Man umgeht sie daher, wo es geschehen kann.

Fügt man zu einer Lösung von Kupfer und Thallium schweflige Säure im Ueberschuss und darauf Jodkalium, so entsteht ein weisslicher Niederschlag von Cupro- und Thallojodid. Nach dem Waschen mit Wasser löst Ammoniak, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, die Kupferverbindung zu einer tief blauen Flüssigkeit, während Thallojodid als unlösliches gelbes Pulver zurückbleibt.

Aus einer Lösung, welche Thallium und Kupfer als Oxydul enthält, fällt Kalilauge nur das Kupfer aus.

Kupfer, welches in Spanien nach dem Cementirverfahren hergestellt wird, enthält häufig erhebliche Mengen von Thallium. Schon geringe Mengen des letzteren Metalls vermindern die Dehnbarkeit und elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers in hohem Grade. So fand beispielsweise Crookes in einem Kupfer, welches nur 15 Proc. der Leitfähigkeit des reinen Kupfers hatte, bedeutende Mengen von Thallium.

Wismuth kann von Thallium durch Natriumcarbonat und Cyankalium wie Blei getrennt werden.

Trennung des Thalliums von Cadmium.

Das metallische Cadmium sowohl als die aus Schwefelcadmium bestehende Farbe enthalten häufig Thallium. Letztere erhält durch diese Beimischung einen dunkleren Farbenton. Zum qualitativen Nachweis des Thalliums versetzt man die saure Lösung der beiden Metalle mit Kaliumdichromat und übersättigt mit Ammoniak, wodurch unlösliches Thalliumchromat gebildet wird.

Die Trennung kann durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung oder durch Jodkalium bewirkt werden, welch letzteres Reagens aus neutraler Lösung nur das Thallium abscheidet. Die

Trennung des Thalliums von Nickel, Kobalt oder Mangan

kann in der Weise geschehen, dass man das Thallium vorher mit Natriumsulfit zu Oxydulsalz reducirt und die Lösung alsdann auf Zusatz von Natriumcarbonat kocht, wodurch die Metalle ausser Thallium gefällt werden. Im Filtrate schlägt man das Thallium durch Jodkalium nieder. Sind nur Spuren von Thallium zugegen, so setzt man das Jodkalium besser direct zur Lösung, ohne vorher Nickel etc. als Carbonat abzuscheiden. Die

Trennung des Thalliums von Eisen,

welche, da das Thallium in der Natur hauptsächlich im Schwefelkies vorkommt, sich am häufigsten darbietet, ist S. 675 angegeben worden. Um Thallium in einem Kies nachzuweisen, löst man das fein gepulverte Mineral in Königswasser, verjagt die Salpetersäure durch Verdampfen mit Schwefelsäure, löst den Rückstand in Wasser und reducirt Eisen und Thalliumoxyd mittelst Natriumsulfit zu Oxydul. Fügt man alsdann Jodkalium hinzu und lässt die Lösung einige Zeit stehen, so zeigt die Bildung eines gelben Niederschlages die Anwesenheit von Thallium an, selbst wenn nur einige Decigramme eines Minerals angewandt wurden, welches 1 : 10 000 Thle. Thallium enthält.

Trennung des Thalliums von Zink.

Da manche Sorten von Blende und Galmei thalliumhaltig sind, so wird das Metall auch in den aus solchen Erzen hergestellten Producten, also namentlich im metallischen Zink angetroffen. Man behandelt das Metall mit einer Menge Schwefelsäure, welche nicht hinreicht, um alles Zink zu lösen und erwärmt den schwarzen Rückstand mit Salpetersäure. Nachdem man die Lösung mit Schwefelsäure verdampft hat, zieht man den Rückstand mit wenig Wasser aus, filtrirt vom Bleisulfat und versetzt das mit Natriumsulfit reducirte Filtrat mit Jodkalium.

Sind grössere Mengen von Thallium zugegen, so fällt man das Zink mit Natriumcarbonat aus, wobei Thallium in Lösung bleibt. Die

Trennung des Thalliums von Chrom

beruht nach Crookes auf der Unlöslichkeit des Thalliumchromats in Wasser. Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, so löst er sich unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Thallichlorid. Durch Kochen dieser Lösung mit Salzsäure und Alkohol wird Thallochlorid gefällt, während Chromichlorid in Lösung bleibt; das abfiltrirte Thallochlorid wird mit Alkohol, in welchem es unlöslich ist, gewaschen.

Gallium.

Qualitativer Nachweis und Bestimmung.

Die empfindlichste Reaction auf gelöste Galliumsalze, welche alle dem Oxyd Ga_2O_3 entsprechen, wird mit Ferrocyankalium erhalten, welches einen in Wasser ziemlich, in Salzsäure dagegen nicht löslichen Niederschlag erzeugt. Die meist bläuliche Färbung desselben ist wahrscheinlich der Anwesenheit von Spuren von Eisen zuzuschreiben. Bei einem Gehalt von 1 : 115 000 entsteht noch eine merkbare, bei 1 : 175 000 noch eine schwache Färbung. Die Reaction gelingt auch in Gegenwart von viel Aluminiumsalzen.

Die übrigen Reactionen auf nassem Wege bieten wenig Charakteristisches, dienen aber zur Trennung von anderen Metallen.

Der durch Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak erzeugte weisse Niederschlag von Galliumhydroxyd ist im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht löslich. Kohlensäure fällt aus der Lösung Galliumhydroxyd. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich das gesammte Hydroxyd beim Kochen ab.

Alkalicarbonate erzeugen weisse Niederschläge, von welchen der durch Ammoniumcarbonat erhaltene im Ueberschuss des letzteren löslich ist. Eine mit Ammoniumacetat versetzte und mit Essigsäure angesäuerte Lösung wird in der Siedehitze gefällt. Ein grosser Ueberschuss von Acetat verhindert indess die vollständige Fällung.

In mineralsaurer Lösung bewirkt Schwefelwasserstoff keine Fällung. Bezüglich des Verhaltens des Galliums in essigsaurer Lösung siehe S. 686, 6.

Schwefelammonium fällt Lösungen von reinen Galliumsalzen nicht; bei Gegenwart von Zink wird mit dem Schwefelzink auch das Gallium gefällt.

Baryumcarbonat fällt das Gallium vollständig schon in der Kälte (vergl. S. 685).

Zink und Cadmium scheiden kein metallisches Gallium ab. Hat sich durch längere Einwirkung des Zinks ein basisches Zinksalz gebildet, so fällt dieses das Gallium als Oxyd oder basisches Salz aus, besonders beim Verdünnen mit Wasser. Kupferhydroxyd oder Kupfer und Kupferoxydul fällen in der Wärme Galliumoxyd aus; ebenso

Schwefelarsen. Auf diese Weise kann man noch $^1/_6$ mg Gallium aus 1 Liter Lösung abscheiden.

Das beste Erkennungsmittel des Galliums bildet das Funkenspectrum des Chlorids oder eines anderen Salzes; dasselbe besteht aus zwei violetten Linien, von denen die hellste, Gaα, etwas mehr nach Blau zu als Inβ liegt, und die zweite, Gaβ, wenig mehr nach dem violetten Ende als Kβ. Die Linie Gaα ist hell genug, um Spuren des Metalles erkennen zu lassen. Bringt man das Galliumchlorid in die nicht leuchtende Bunsenflamme, so erhält man nur eine schwache Andeutung von Gaα.

Zu bemerken ist, dass Galliumchlorid beim Abdampfen in salzsaurer Lösung flüchtig ist. Versetzt man jedoch die Lösung mit Schwefelsäure, so tritt keine Verflüchtigung ein, selbst dann nicht, wenn man den Rückstand bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt.

Die quantitative Bestimmung des Galliums kann durch Glühen des Nitrates und Wägen des zurückbleibenden Oxyds geschehen.

Um Gallium in einer Blende nachzuweisen, löst man etwa 10 g des Erzes in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure durch Kochen und bringt reines Zink in die kalte Lösung. Man lässt die Säure sich nicht so weit abstumpfen, bis die Lösung neutral wird, weil alsdann auch Gallium gefällt würde (s. S. 679), sondern filtrirt die Lösung, während noch eine Wasserstoffentwickelung stattfindet. Die Flüssigkeit ist alsdann von der grössten Menge der durch Zink fällbaren Metalle befreit, enthält aber noch das Gallium, welches nunmehr mit dem Rest der noch gelösten Metalle durch Kochen mit Zink niedergeschlagen wird. Man wäscht den Niederschlag, löst ihn in Salzsäure und prüft die möglichst concentrirte Lösung spectralanalytisch.

Zur Bestimmung in der Blende kann der von Lecoq de Boisbaudran zur Darstellung des Metalls benutzte Gang dienen.

Man löst eine grosse Menge der Blende (1 kg der als reichhaltigst geltenden Blende von Bensberg enthält nur 16 mg Gallium) je nach ihrer Natur in Königswasser, Salzsäure oder Schwefelsäure und behandelt die Lösung in der Kälte mit Zink, wodurch Kupfer, Arsen, Blei, Cadmium, Indium, Thallium, Quecksilber, Silber, Wismuth, Zinn, Antimon, Gold (Selen) gefällt werden, und filtrirt den Metallschwamm ab, wenn die Wasserstoffentwickelung schwächer geworden ist. Das Filtrat wird mit viel überschüssigem Zink 6 bis 24 Stunden oder so lange erhitzt, bis eine filtrirte Probe, mit $^1/_5$ Vol. kalkhaltigen Brunnenwassers vermischt, sich stark trübt. Alsdann wird die ganze Lösung mit $^1/_3$ Vol. desselben Brunnenwassers verdünnt und der gallertartige, aus basischen Salzen bestehende Niederschlag vom überschüssigen Zink getrennt und auf einem Filter gesammelt. Derselbe enthält alles Gallium als Hydroxyd oder basisches Salz neben Thonerde, basischem Eisen- und Zinksalz, Kobalt, Chrom, Kieselsäure und dem Rest der bei der ersten Zinkbehandlung nicht gefällten Metalle.

Die salzsaure Lösung des Niederschlages wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat vom Schwefelwasserstoff befreit. Man fügt nun Natriumcarbonat in kleinen Mengen hinzu und prüft den nach jedem Zusatz erhaltenen Niederschlag spectralanalytisch. Treten die Galliumlinien im Funkenspectrum nicht mehr auf, so werden die vereinigten Niederschläge, welche alles Gallium enthalten, in Schwefelsäure gelöst, die überschüssige Schwefelsäure wird fast ganz abgeraucht und der erkaltete Rückstand zuerst mit wenig Wasser, in welchem sich alles lösen muss, dann stark mit Wasser verdünnt und die Lösung gekocht, wobei alles Gallium als unreines basisches Sulfat ausfällt.

Man filtrirt die noch heisse Flüssigkeit, löst den Niederschlag in Schwefelsäure und erhitzt die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kalilauge, wodurch Eisenoxyd gefällt wird, während Galliumoxyd im Ueberschuss sich löst. Nach dem Abfiltriren des Eisenniederschlages, welcher, da er leicht Galliumoxyd niederreisst, mehrmals gelöst und gefällt werden muss, fällt man das Galliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, löst es in möglichst wenig Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von schwach saurem Ammoniumacetat und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei das Gallium nicht gefällt wird. Erhitzt man die filtrirte essigsaure Lösung nach dem Verdünnen zum Kochen, so fällt das Gallium aus, falls nicht ein zu grosser Ueberschuss von Acetat zugefügt worden war. Auf alle Fälle ist die Lösung also noch auf Gallium zu untersuchen.

Nach dem Abfiltriren der noch heissen Lösung wird der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen und in wenig Schwefelsäure gelöst; diese Lösung versetzt man mit wenig überschüssigem Aetzkali, filtrirt wieder und unterwirft die alkalische Lösung der Elektrolyse, wobei das Gallium sich metallisch in Form von Nadeln abscheidet. Man kann das Metall mit verdünnter, chlor- und salpetrigsäurefreier Salpetersäure und nachher mit Wasser waschen. Das Trocknen geschieht am besten mit Alkohol und Aether, weil das Gallium schon bei 30,1^0 schmilzt.

Da das mittelst Elektrolyse erhaltene Metall unter Gasentwickelung decrepitirt, wenn man es in heisses Wasser wirft, eine Erscheinung, die wahrscheinlich einem Gehalt an Alkalimetall zuzuschreiben ist, so löst man das Gallium besser in heisser concentrirter Salpetersäure, verdampft die Lösung, glüht den Rückstand und wäscht das hinterbleibende Galliumoxyd mit Wasser aus, wonach dasselbe gewogen wird.

Die

Trennung des Galliums von Silber

kann durch Ausfällen des letzteren mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure geschehen, oder auch durch Schwefelwasserstoff in schwach salpetersaurer Lösung.

Zur

Trennung des Galliums von Blei

giebt Crookes[1]) sechs verschiedene Verfahren an.

1. Handelt es sich um Trennung von relativ viel Blei von Gallium, so fällt man ersteres durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und fügt das doppelte Volumen von 90 procentigem Alkohol hinzu. Durch Waschen des Bleisulfates mit Alkohol, welcher mit Schwefelsäure angesäuert ist, wird alles Gallium in Lösung gebracht. Aus den Filtraten wird, nach Verjagung des Alkohols und nach Abstumpfung der grössten Menge freier Säure, das Galliumoxyd durch Kochen mit Kupferhydroxyd gefällt.

Um in dem Bleisulfat Spuren von Gallium zu entdecken, suspendirt man den Niederschlag in Wasser, säuert mit Salzsäure an und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff hindurch. Erhitzt man das vom Bleisulfid getrennte Filtrat, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, mit Kupferhydroxyd, so werden etwa vorhandene Spuren von Gallium gefällt.

2. Befinden sich Gallium und Blei in salzsaurer Lösung, so kocht man die schwach saure, verdünnte Lösung mit überschüssigem Kupferhydroxyd. Das gefällte Galliumoxyd kann durch eine zweite gleiche Behandlung ganz frei von Blei erhalten werden. Die Trennung des Galliums vom Kupfer siehe weiter unten. Blei und Kupfer werden wie gewöhnlich getrennt.

Das Verfahren ist sehr genau und kann auch zur Entfernung von Spuren von Bleisulfat aus einer Galliumsulfatlösung dienen.

3. Anstatt mit Kupferhydroxyd zu fällen, kann man die chlorwasserstoff- oder schwefelsaure Lösung auch zuerst mit metallischem Kupfer kochen und darauf mit Kupferoxydul; in dieser Form ist das Verfahren besonders anwendbar, wenn es sich um gleichzeitige Trennung von Blei und von Eisen handelt. Der erste Niederschlag kann noch eine Spur von Blei enthalten, von welcher er durch eine zweite Behandlung gereinigt wird.

4. Man sättigt die nur wenig freie Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure enthaltende Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft die Lösung zur Austreibung der meisten freien Säure fast zur Trockne. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt und diese Behandlung zwei- oder dreimal ausgeführt, wonach keine nachweisbaren Spuren von Blei mehr in Lösung sind. Die Bleisulfidniederschläge enthalten aber gewöhnlich eine Spur Gallium, welche gewonnen wird, indem man das Sulfid mit concen-

---

[1]) Select Methods.

trirter Salzsäure behandelt, Alkohol zufügt und filtrirt. Nach dem Verjagen des Alkohols und der grössten Menge der freien Säure verdünnt man mit Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff.

5. Man versetzt die ein Viertel oder ein Drittel ihres Volumens an concentrirter Salzsäure enthaltende Lösung mit Kaliumferrocyanid, wodurch Galliumferrocyanid, frei von Blei, gefällt wird. Wenn nöthig, kann man den Galliumniederschlag in wenig Kalilauge lösen und durch Zufügen einer grossen Menge Salzsäure und von etwas Kaliumferrocyanid von neuem abscheiden.

6. Fügt man zu der Lösung der Nitrate oder anderer Salze das doppelte Volumen Alkohol von 99 Proc. und einen geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, so enthält das mit angesäuertem Alkohol gewaschene Bleichlorid kein Gallium. Nachdem man die alkoholischen Filtrate bis auf ein geringes Volumen abgedampft und von Salpetersäure befreit hat, behandelt man sie entweder mit Schwefelwasserstoff nach 4. oder mit Kupferhydroxyd, bezw. Kupfer und Kupferoxydul nach 2. und 3.

Trennung des Galliums von Quecksilber.

1. Die deutlich salzsaure Lösung wird mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gefällt. Diese Methode ist zur genauen und schnellen Trennung des Quecksilbers besonders zu empfehlen.

2. Abscheidung des Quecksilbers durch Zink, oder besser durch Kupfer, in schwach sauer zu erhaltender Lösung. Die Fällung ist vollständig, und der Niederschlag enthält kein Gallium. Die Bildung eines Niederschlages von Kupferoxydul stört die Trennung nicht (vergl. auch Trennung von Wismuth S. 685, 2.).

3. Abscheidung des Galliums in stark chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Kaliumferrocyanid (s. S. 683, 5.). Nach sorgfältigem Waschen mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Wasser ist der Niederschlag frei von Quecksilber (Crookes).

Trennung des Galliums von Kupfer.

Die nachstehenden drei Verfahren können je nach den Umständen benutzt werden. Obgleich alle drei zuverlässig sind, verdient das erste, wenn seiner Anwendung nichts im Wege steht, den Vorzug.

1. Die deutlich chlorwasserstoffsaure Lösung fällt man mit Schwefelwasserstoff und wäscht das Kupfersulfid mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus.

Nach dem Auflösen des Sulfids in Salpetersäure kocht man die Lösung einige Minuten mit Kalilauge, wodurch wasserfreies Kupferoxyd, ohne Beimengung von Gallium, gefällt wird.

2. In schwach sauer zu erhaltender Lösung schlägt Zink galliumfreies Kupfer nieder. Die Abscheidung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung durch Elektrolyse ist entschieden vorzuziehen.

3. Sind nur geringe Mengen von Kupfer vorhanden, so übersättigt man die Lösung mit Ammoniak und kocht längere Zeit, wodurch Galliumoxyd gefällt wird (vergl. S. 679). Bei Gegenwart von grösseren Mengen von Kupfer muss die Operation mehrmals wiederholt werden. Die Anwesenheit einer erheblichen Menge von Ammoniumsalzen ist vortheilhaft, weshalb man Chlorammonium zufügt oder die Lösung vor dem Zusatz des Ammoniaks stark sauer macht (Crookes).

Trennung des Galliums von Cadmium.

1. Die Trennung der beiden Metalle durch Schwefelwasserstoff ist schwierig, weil in stark saurer Lösung das Cadmium unvollständig (vergl. S. 345), in schwach saurer Lösung dagegen ein Theil des Galliums gefällt wird. Man verfährt in folgender Weise. Die entschieden saure Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelcadmium in Salzsäure gelöst und die verdünnte Lösung von neuem gefällt. Nach ein- oder zweimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Hauptmenge des Cadmiumsulfids frei von Gallium.

Die Lösung, welche alles Gallium nebst etwas Cadmium enthält, wird zur Vertreibung des grossen Säureüberschusses concentrirt, verdünnt und wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das so erhaltene Schwefelcadmium befreit man durch ein- oder zweimal wiederholtes Lösen und Fällen, wie oben, von Gallium und erhält schliesslich eine Galliumchloridlösung, welche merkliche Spuren von Cadmium nicht mehr enthält.

2. Bei der Trennung durch kochende Kalilauge enthält das gefällte Cadmiumhydroxyd kleine Mengen von Gallium. Man löst es daher in Salzsäure und wiederholt die Fällung, und zwar zur Trennung von relativ viel Cadmium, vier- bis fünfmal.

Um aus den alkalischen Lösungen die geringen Mengen Cadmium zu entfernen, macht man dieselben mit Chlorwasserstoffsäure schwach sauer und fällt das Gallium mit Kupferhydroxyd aus.

Im Filtrate trennt man das Cadmium von Kupfer nach den gewöhnlichen Methoden.

Folgende Methoden führen schneller zum Ziel.

3. Durch Kochen mit Ammoniak (s. S. 684, 3.). Die im gefällten Galliumoxyd enthaltenen Spuren von Cadmium lassen sich durch eine zweite Behandlung entfernen.

4. Durch Kaliumferrocyanid (s. S. 683, 5.).

5. Ein ausgezeichnetes Verfahren ist die Trennung mittelst Kupferhydroxyd (s. S. 682, 2.), eventuell durch zweimalige Fällung.

6. Zur gleichzeitigen Trennung des Galliums von Cadmium und Eisen reducirt man die schwach saure Lösung zunächst durch Kochen mit metallischem Kupfer und fügt darauf einen geringen Ueberschuss von Kupferoxydul hinzu. Die mit dem Gallium gefällten Spuren von Cadmium können durch eine zweite Behandlung entfernt werden.

Die Trennungen 5. und 6. sind die empfehlenswerthesten (vergl. S. 682).

Trennung des Galliums von Wismuth.

1. Trennung durch Schwefelwasserstoff in deutlich saurer Lösung, welche auch in der durch Verdünnung getrübten Flüssigkeit gelingt. Das Schwefelwismuth hält kein Gallium zurück.

2. Man scheidet das Wismuth in der deutlich sauer zu erhaltenden Lösung durch Zink oder Kupfer ab. Letzteres Metall verdient, weil es leichter rein zu erhalten und später leichter von Gallium zu trennen ist, den Vorzug. Die chlorwasserstoffsaure Lösung wird 12 bis 18 Stunden lang mit überschüssigem, fein vertheiltem Kupfer bei mässiger Hitze digerirt. Die Trennung ist vollständig und der gebildete Kupferoxydulniederschlag nicht hinderlich (vergl. S. 683, 2.).

3. Fällung des Galliums durch Kaliumferrocyanid in der Kälte oder bei 60 bis 70^{0} in der mit $^{1}/_{3}$ Vol. concentrirter Salzsäure versetzten Lösung (s. S. 683, 5.). Der durch Kaliumferrocyanid mit Wismuthchlorid gebildete Niederschlag ist, entgegen den Angaben in den Lehrbüchern, in Salzsäure, und sogar in verdünnter, leicht löslich (Crookes).

Trennung des Galliums von Zink.

1. Die mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuerte Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und gekocht, bis sie, infolge von Dissociation des Chlorammoniums, Lackmuspapier röthet, wobei man das verdunstende Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten muss die Flüssigkeit das Lackmuspapier noch röthen, weil man nur dann sicher ist, dass das Zink sich in Lösung befindet. Das Galliumoxyd wird behufs vollkommener Reinigung von Zinkoxyd in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure gelöst und das Kochen mit Ammoniak wiederholt.

2. Die Trennung mittelst Kupferhydroxyd, eventuell nach doppelter Fällung, ist genau (S. 682, 2.). Befindet sich ausser Zink auch Eisen, welches schwieriger zu trennen ist als Zink, in Lösung, so fällt man besser, nach vorhergehender Reduction durch metallisches Kupfer, mit Kupferoxydul (S. 682, 3.).

3. Der durch Baryum- und Calciumcarbonat in der Kälte erzeugte Niederschlag von Galliumoxyd enthält beträchtliche Mengen von Zinkoxyd, besonders wenn Baryumcarbonat benutzt wurde (vergl. S. 688, 2.). Dasselbe gilt von dem Niederschlage, welchen man durch Kochen mit

Calciumcarbonat nach vorhergehender Behandlung mit schwefliger Säure (vergl. S. 686 4.) erhält; das Galliumoxyd fällt selbst nach ganz kurzem Aufkochen stark mit Zinkoxyd verunreinigt aus, besonders bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Calciumcarbonat.

Während daher diese Fällungen zu quantitativen Trennungen sich nicht eignen, findet die Behandlung mit schwefliger Säure und Calciumcarbonat vortheilhaft Anwendung zur Concentrirung des Galliums bei seiner Gewinnung aus den Erzen, weil nach zwei- oder dreimaliger Wiederholung der Operation fast alles Zink, der grösste Theil des Eisens und andere Körper abgeschieden werden (Crookes).

Trennung des Galliums von Mangan.

1. Man fällt die kochende Lösung mit Kalilauge, löst den galliumhaltigen Niederschlag in Salzsäure und wiederholt die Fällung und die ganze Operation vier- bis fünfmal. Die alkalische Lösung wird concentrirt, die geringe Menge von abgeschiedenem braunem Manganoxyd abfiltrirt und das Galliumoxyd durch Kochen mit Ammoniak oder mittelst Kupferhydroxyd abgeschieden. Das Verfahren eignet sich, wegen des schwierigen Auswaschens der voluminösen Manganniederschläge, nicht bei Gegenwart von viel Mangan.

2. Nachdem man die mit Chlorwasserstoffsäure deutlich angesäuerte Lösung zur Zersetzung höherer Manganoxyde einige Minuten gekocht hat, übersättigt man mit Ammoniak und kocht, unter Ersetzung des verdunsteten Wassers, bis Lackmuspapier geröthet wird. Der von Mangan dunkel gefärbte Niederschlag wird gelöst und wieder gefällt, wobei man das Ammoniak erst zufügt, nachdem die Lösung schon einige Minuten gekocht hat.

3. Durch 12- bis 18stündiges Digeriren mit Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat in der Kälte fällt alles Gallium nebst Spuren von Mangan aus, letztere können durch Kochen mit Ammoniak nach 2. oder mittelst Kupferhydroxyd nach 5. entfernt werden.

4. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen reducirt man zunächst mit schwefliger Säure oder Natriumsulfit in der Wärme, kocht dann einige Minuten, fügt einen geringen Ueberschuss von Calciumcarbonat hinzu und filtrirt. Zur Trennung des Galliums vom überschüssigen Calciumcarbonat löst man den Niederschlag in Salzsäure, fügt Ammoniak im Ueberschusse hinzu und kocht bis zur schwach sauren Reaction. Dieses Verfahren ist speciell zur Gewinnung des Galliums aus den Erzen geeignet.

5. Eine sehr gute Trennung wird durch Kupferhydroxyd bezw., bei Gegenwart von Eisen, durch Kupfer und Kupferoxydul erzielt (vergl. Trennung von Zink S. 685, 2.).

6. Zur Scheidung geringer Mengen Galliums von relativ viel Mangan benutzt man die Eigenschaft des Galliums, in mit über-

schüssigem Natriumacetat und etwas freier Essigsäure versetzter Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht, wohl aber in Gegenwart von Schwefelarsen, welches durch Zusatz von etwas arseniger Säure gebildet wird, gefällt zu werden. Diese Trennung von Mangan ist sehr genau. Die Trennung des Galliums vom Schwefelarsen s. S. 689.

7. Die Fällung des Galliums durch Kaliumferrocyanid wird durch die Gegenwart von Mangansalzen beeinflusst, wie sich aus folgendem Verhalten ergiebt. Theilt man eine sehr verdünnte, mit einem Drittel ihres Volumens an Salzsäure versetzte Lösung von Galliumchlorid in zwei Hälften, fügt zu der einen Hälfte etwas Manganochlorid, und alsdann zu beiden Hälften sehr geringe Mengen von Kaliumferrocyanid, so entsteht in der reinen Galliumlösung eine reichliche Trübung, während die manganhaltige Lösung zunächst klar bleibt und dann langsam einen röthlich braunen Niederschlag absitzen lässt, welcher das Gallium enthält. Erhitzt man denselben in der Flüssigkeit, in der er entstanden ist, so löst er sich, erscheint aber beim Abkühlen allmählich wieder.

Der in der reinen Galliumlösung gebildete Niederschlag löst sich nicht, wenn man die Flüssigkeit, in der er sich gebildet hat, zum Sieden erhitzt. Setzt man aber dieser Flüssigkeit vor dem Erhitzen etwas Manganochlorid zu, so löst sich der Niederschlag und entsteht wieder beim Abkühlen.

Der Zusatz einer grossen Menge von Kaliumferrocyanid bringt nun in der manganhaltigen Galliumlösung sofort den Niederschlag hervor, welcher aber dieselben Eigenschaften hat, wie der vorhin erwähnte, indem er sich ebenfalls in der Hitze löst, beim Erkalten wieder bildet.

Verfährt man in der Art, dass man eine sehr saure Galliumchloridlösung, welche eine grosse Menge Manganochlorid und ferner Kaliumferrocyanid enthält, auf 60 bis 70° erhitzt, so bildet sich eine weisse Trübung mit einem Stich ins Blaue, welche das Aussehen des gewöhnlichen Galliumferrocyanids hat, sich aber nicht löst, wenn man sie mit der Manganlösung erhitzt, sich auch beim Absetzen in der Kälte nicht braun färbt. Dieser Niederschlag enthält alles Gallium. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens kann eine genaue Trennung des Galliums von Mangan in folgender Weise erzielt werden.

Man erhitzt die mit einem Drittel ihres Volumens concentrirter Salzsäure versetzte Lösung auf 70° und fügt Ferrocyankalium hinzu. Die Menge des letzteren soll nicht zu gross sein, damit eine zu reichliche Bildung von Berlinerblau (durch Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure an der Luft) vermieden wird, aber sie soll doch grösser sein als die Menge, welche nöthig wäre, um dasselbe Gewicht von Gallium neben anderen Metallen (z. B. Aluminium oder Chrom, S. 689) in der Kälte zu fällen.

Beim Zutropfen der mässig concentrirten Ferrocyankaliumlösung

bildet sich in der stark sauren Lösung ein weisser Niederschlag, wie er auch beim Zutropfen der Ferrocyanidlösung zu reiner Salzsäure entsteht, und welcher beim Umrühren verschwindet, wenn die Menge des Ferrocyanids klein ist. Das momentane Vorhandensein dieser schwachen Trübung veranlasst und beschleunigt nun die Bildung des Galliumferrocyanids. Die Flüssigkeit wird unter häufigem Umrühren eine halbe bis eine ganze Stunde lang auf ungefähr 70^0 erhitzt, danach filtrirt und der Niederschlag mit Wasser von ca. 70^0, welches ein Viertel seines Volumens Salzsäure enthält, ausgewaschen.

Auf diese Weise gelingt es, 0,001 g Gallium aus 200 ccm einer sehr sauren, 12,5 g wasserfreies Manganochlorid enthaltenden Lösung ohne merklichen Verlust abzuscheiden. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction liegt aber noch weiter.

Sollten, infolge mangelhaften Auswaschens, Spuren von Mangan beim Niederschlage zurückgeblieben sein, so werden dieselben gleichzeitig mit dem Eisen entfernt (Lecoq de Boisbaudran).

Trennung des Galliums von Kobalt.

1. Die Trennung mittelst Kalilauge ist nur bei Anwesenheit von wenig Kobalt neben viel Gallium geeignet, da auch nach mehrfach wiederholter Fällung das Kobaltoxyd noch merkliche Spuren von Gallium zurückhält. Diese scheidet man mit Hülfe einer der anderen Methoden ab. Erscheinen die alkalischen Filtrate durch eine Spur gelösten Kobalts blau gefärbt, so setzt man dieselben einen oder zwei Tage der Einwirkung der Luft in der Kälte, oder eine Stunde lang in der Wärme aus, wodurch braunes Kobaltoxyd abgeschieden wird.

2. Bei der Trennung durch Baryum- oder Calciumcarbonat enthält der Niederschlag auch bei Digestion in der Kälte beträchtliche Mengen von Kobaltoxyd. Letztere sind, im Gegensatze zum Verhalten des Zinks (S. 685, 3.), beträchtlicher bei Anwendung des Calciumsalzes, und sind auch vorhanden, wenn die Flüssigkeit, nach der Reduction mit schwefliger Säure, mit Calciumcarbonat in der Wärme digerirt wird; die Beimengung von Kobalt ist aber insofern nicht von Bedeutung, als dieselbe bei der Trennung des Galliums vom überschüssigen Baryum oder Calcium durch Kochen der Lösung mit Ammoniak oder mit Kupferhydroxyd entfernt wird. Gallium lässt sich durch längeres Kochen mit überschüssigem Ammoniak gut von Kobalt scheiden, wenn man nur die saure Lösung zur Zersetzung von Kobaltoxydsalz vorher kocht und so viel Säure zufügt, dass sich eine genügende Menge Chlorammonium bilden kann. Man fügt das Ammoniak zu der siedenden Lösung. Die geringe Menge von Purpureokobaltsalz, welches sich manchmal bildet, wird beim Waschen mit Wasser gelöst. Zur Entfernung von fast stets anhaftenden Spuren von Kobalt muss das Galliumoxyd mehrmals gelöst und wieder gefällt werden.

3. Die Trennung mittelst Kupferhydroxyd giebt auch bei Kobalt sehr gute Resultate, besonders nach doppelter Fällung.

Trennung des Galliums von Nickel.

Gegen Kalilauge verhalten sich Nickel und Gallium in derselben Weise wie Kobalt und Gallium, ebenso gegen Baryum- und Calciumcarbonat. In allen Fällen aber, in denen geringe Mengen von Gallium in Gemischen grosser Mengen von Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul vorkommen, ist es vortheilhaft, zunächst unreines Galliumoxyd durch Kochen mit einem Alkali abzuscheiden, weil alsdann die Trennung von den relativ geringen Mengen der anderen Metalle sich leichter vollzieht.

Die Trennungen durch Kochen mit Ammoniak, ebenso wie die durch Kupferhydroxyd oder Kupfer und Kupferoxydul geben bei wiederholter Ausführung ebenso gute Resultate wie beim Kobalt.

Trennung des Galliums von Eisen s. Trennung von Zink S. 685, 2. und im Nachstehenden.

Trennung des Galliums von Aluminium und Chrom.

Die beste Methode ist die mittelst Ferrocyankalium in der mit ein Viertel bis ein Drittel ihres Volumens Salzsäure versetzten Lösung. Beträgt die Menge des Galliums weniger als 1 : 100 000, so setzt sich der Niederschlag erst in ein bis zwei Tagen vollständig ab. Derselbe wird mit Wasser, dem man ein Viertel bis ein Drittel Volumen Salzsäure zugesetzt hat, auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es hinterbleibt ein Gemenge von Gallium und Eisenoxyd, welches mittelst Kupfer und Kupferoxydul zu trennen ist (vergl. Trennung von Zink S. 685, 2.). Die fast unvermeidliche Bildung von Berlinerblau (S. 687) in der stark sauren Lösung hat keinen anderen Nachtheil, als dass dadurch die Menge des zu trennenden Eisens etwas vermehrt wird. Dieses Verfahren gestattet noch die Bestimmung von 1 Thl. Gallium neben 2000 Thln. Aluminium- oder Chromoxyd. Handelt es sich aber um Bestimmung von relativ viel geringeren Mengen, so scheidet man das Gallium mit Hülfe von Metallsulfiden ab, welche dasselbe in Form von Galliumsulfid oder -oxyd mitreissen. Diese Fällung kann sowohl in alkalischer Lösung durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Zink oder Mangan, als auch in essigsaurer, mit Ammoniumacetat versetzter Lösung in Gegenwart von Zink oder Arsen geschehen. Gewöhnlich benutzt man die letztere Art der Abscheidung (vergl. S. 686, 6.). Das galliumhaltige Arsensulfür wird mit Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoff, Ammoniumacetat und Essigsäure zugefügt wurde, ausgewaschen und in Königswasser gelöst, die Lösung wird auf Zusatz von Schwefelsäure (vergl. S. 680) eingedampft,

der Rückstand in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure reducirt und, nach stärkerem Verdünnen mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Galliumlösung wird durch Filtration vom Schwefelarsen getrennt und letzteres mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Durch Kochen mit Ammoniak wird das Galliumoxyd niedergeschlagen (Crookes).

Trennung des Galliums von Uran.

Crookes giebt hierzu vier Methoden an.

1. Kochen der schwach sauren Lösung mit Kupferhydroxyd, Lösen des Niederschlages in Salzsäure, Verdünnen und Wiederholung der Fällung; die Operation ist bei einem Verhältnisse von 1 Thl. Gallium auf 10 bis 15 Thle. Uran viermal zu wiederholen. Gallium und Kupfer werden, wie S. 683 angegeben, wie Uran und Kupfer im Filtrate, nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff getrennt.

2. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisenoxyd wird letzteres zunächst durch Kochen mit Kupfer reducirt und alsdann die Fällung mit Kupferoxydul vollzogen (S. 685, 2. Trennung von Zink). Auch hier sind bei dem vorhin erwähnten Verhältnisse der beiden Metalle vier Operationen zur vollständigen Trennung erforderlich.

Da die beiden Methoden auch in Gegenwart von sehr grossen Mengen von Alkali gelingen, so sind sie anwendbar, wenn das Uran als Alkaliuranat vorliegt.

3. Man versetzt die schwach saure Lösung mit überschüssigem Ammoniumacetat und genügend Zink, um alles Gallium durch das bei der nun folgenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff gebildete Zinksulfid mit niederzureissen (vergl. S. 689). Da das Zinksulfid schwer auszuwaschen ist, so löst man dasselbe in Salzsäure und wiederholt die Fällung wie vorhin. Zu dem uranhaltigen Filtrate setzt man einige Tropfen Zinkchlorid und untersucht das hierdurch gebildete Schwefelzink auf Gallium, um sich davon zu überzeugen, ob genügend Zink zugefügt worden war.

Die Trennung des Galliums vom Zink geschieht nach S. 685. Die Gegenwart von Alkalisalzen hat keinen störenden Einfluss.

Das Verfahren eignet sich zur Auffindung geringer Spuren von Gallium neben grossen Mengen von Uranverbindungen, besonders in Gegenwart von Metallen wie Aluminium. Für gewöhnliche Fälle ist dagegen die Methode 1. bezw. 2. vorzuziehen.

4. Uran kann auch durch Zufügen eines geringen Ueberschusses von Alkali als Alkaliuranat gefällt werden; durch Lösen in Salzsäure und Wiederfällen wird dasselbe frei von Gallium erhalten. Um aus dem alkalischen, noch Spuren von Uran enthaltenden Filtrate das Gallium rein abzuscheiden, säuert man mit Salzsäure schwach an und fällt kochend mit Kupferhydroxyd. Aus der vom Gallium- und Kupfer-

oxyd abfiltrirten Lösung, welche das Uran neben Kupfer und Kalium enthält, trennt man ersteres nach S. 657.

Trennung des Galliums von Indium [1]).

Die verhältnissmässig leichte Löslichkeit des Indiumferrocyanids, besonders bei 60 bis 70°, in einer Lösung, welche die Hälfte oder den dritten Theil ihres Volumens an concentrirter Salzsäure enthält, gestattet die Anwendung des Kaliumferrocyanids, wenn es sich um Trennung kleiner Mengen Indiums handelt. Da aber das Galliumferrocyanid merkliche Spuren von Indium zurückhält, so muss die Operation bei einer genauen Trennung wiederholt werden. Das Verfahren ist somit etwas mühsam, und da es überdies Eisen in die Lösung bringt, so benutzt man es nur, wenn zugleich mit geringen Mengen von Indium andere Metalle, wie Aluminium und Chrom, vom Gallium getrennt werden sollen.

Folgende Methode bewirkt eine genaue Trennung der beiden Metalle. Man kocht die Lösung einige Minuten mit einem kleinen Ueberschuss von Kalilauge, wodurch Indium gefällt wird, während Gallium gelöst bleibt. Bei ein- oder zweimaliger Wiederholung dieser Behandlung erhält man das Indiumoxyd frei von Gallium.

Die alkalische Lösung des Galliums enthält nur Spuren von Indium, welche, wenn nur geringe Mengen der Metalle vorhanden sind, das Volumen der Lösung also klein ist, nicht in betracht kommen.

Um diese Spuren von Indium abzuscheiden, übersättigt man die Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure, und fällt beide Metalle durch gelindes Kochen mit überschüssigem Ammoniak oder besser mit Kupferhydroxyd. Nachdem man die Chloride der beiden Metalle in Sulfate umgewandelt hat, versetzt man die schwach saure Lösung mit etwas mehr Ammoniumsulfat, als nöthig ist, um alles Gallium in den Ammoniumalaun zu verwandeln, und verdampft auf ein sehr geringes Volumen. Nach dem Abkühlen fügt man, gleichgültig, ob sich schon Gallium-Alaunkrystalle ausgeschieden haben oder nicht, das vier- bis fünffache Volumen an 70 proc. Alkohol hinzu, wonach sich der Alaun als krystallinisches Pulver absetzt, welches ein- oder zweimal mit Alkohol von derselben Stärke gewaschen wird. Darauf löst man den Alaun in etwas heissem, eine Spur Schwefelsäure enthaltendem Wasser und wiederholt die Operation mehrere Male.

Hierdurch erhält man die bei weitem grösste Menge Gallium frei von Indium.

Die alkoholischen Lösungen, welche eine geringe Menge von Indium und Gallium enthalten, verdampft man bis auf ein kleines Volumen, schlägt die Oxyde durch Ammoniak oder Kupferhydroxyd

---

[1]) Crookes, Select. Methods.

nieder, löst sie in Salzsäure und behandelt sie von neuem mit Kalilauge. Auf diese Weise erhält man eine zweite Menge von Indium frei von Gallium, und die Spuren von Indium, welche nun noch in der alkalischen Lösung sich befinden, sind, in anbetracht des geringen Volumens der Flüssigkeit, absolut unbedeutend. Das noch in Lösung befindliche Gallium kann als Alaun abgeschieden werden, wenn es sich der Mühe verlohnt, diese Menge noch zu berücksichtigen.

In der Regel werden die von der Kalilauge aufgenommenen Spuren Indium nach viermaligem Umkrystallisiren des Gallium-Ammoniumalauns entfernt. Bei Gallium, welches 4 Proc. Indium enthält, sind sieben bis acht Krystallisirungen erforderlich, welche sich aber leicht und schnell mit einem Alaun, der weniger als 0,01 g Gallium enthält, ausführen lassen.

Trennung des Galliums von Thallium.

Die Trennung lässt sich nicht durch Jodkalium erreichen, weil einerseits ein Theil des Thalliums gelöst bleibt, andererseits geringe Mengen Gallium gefällt werden. Die Reduction des Thalliums durch metallisches Zink ist deshalb nicht durchführbar, weil Gallium mit dem Thallium niederfällt, falls die Lösung nicht genügend sauer erhalten wird, in diesem Falle aber die Abscheidung des Thalliums unvollständig ist, abgesehen davon, dass die im Zink vorkommenden Verunreinigungen sich dem Niederschlage beimengen.

Crookes empfiehlt folgende Methoden, welche, wenn auch nicht in gleichem Grade, gute Resultate liefern.

1. Nachdem man die schwach saure Lösung mit einigen Tropfen schwefliger Säure reducirt hat, übersättigt man mit Ammoniak und kocht. Der Galliumniederschlag wird zur Entfernung von mitgefällten Spuren von Thallium gelöst und die Fällung in derselben Weise wiederholt, wonach das erhaltene Galliumoxyd kein Thalliumspectrum mehr giebt. Die Methode giebt gute Resultate, wenn das Thallium in Form von Sulfat, Chlorid oder Nitrat zugegen ist.

2. Aus der mit schwefliger Säure reducirten Lösung fällt man das Gallium mit Calcium- oder Baryumcarbonat in der Kälte aus. Die mitgefällten Spuren von Thallium werden bei den zur Abscheidung der alkalischen Erde nöthigen Operationen gänzlich entfernt.

3. Man kann die mit schwefliger Säure reducirte Lösung auch durch Calciumcarbonat in der Wärme fällen und erhält ebenfalls nach Abscheidung des Kalks thalliumfreies Gallium.

4. Das beste Trennungsmittel ist Kupferhydroxyd, bezw. metallisches Kupfer und Kupferoxydul, wodurch alles Gallium gänzlich frei von Thallium gefällt wird. Wendet man Kupferhydroxyd an, so muss die Lösung vorher durch schweflige Säure reducirt werden.

5. Ist die Menge des Thalliums so gering, dass das etwas schwer lösliche Chlorür in Lösung gehalten wird, so kann man das Gallium in der stark angesäuerten, auf 70° erwärmten Lösung mit Kaliumferrocyanid fällen. Zur Entfernung von Spuren mitgefällten Thalliums löst man den Niederschlag in Kalilauge, von der man einen geringen Ueberschuss hinzufügt; alsdann versetzt man mit einigen Tropfen frisch bereiteten Schwefelammoniums und filtrirt das Schwefelthallium ab. Nachdem man die klare Lösung bis auf ein geringes Volumen abgedampft hat, fügt man Salzsäure in grossem Ueberschuss und alsdann etwas Kaliumferrocyanid hinzu. Die Spuren von Gallium, welche mit der geringen Menge von Schwefelthallium abgeschieden werden, können meist vernachlässigt werden, eventuell trennt man dieselben nach den angegebenen Methoden.

6. Aus einer mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung kann Thallium durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt werden. Aus dem Filtrate scheidet man das Platin durch Schwefelwasserstoff ab, filtrirt und erhält auf diese Weise eine Lösung von Gallium, die nur Spuren von Thallium enthält.

Das Thalliumplatinchlorid wird in salzsäurehaltigem Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, wonach man eine Thalliumlösung erhält, in der keine nennenswerthen Spuren von Gallium vorhanden sind.

C e r.

Reactionen der Cersalze [1]).

Die Cerosalze entsprechen dem Oxyd, Ce_2O_3, sie sind weiss oder farblos, von süssem, zusammenziehendem Geschmack, sie besitzen kein Absorptionsspectrum.

Schwefelwasserstoff erzeugt keine Fällung.

Schwefelammonium, Kali- oder Natronlauge, Ammoniak fällen weisses, voluminöses Hydroxyd, welches, infolge von Absorption von Sauerstoff, gelb wird; dasselbe enthält häufig basische Salze, ist im Ueberschuss von Alkali unlöslich, in Alkalicarbonat fast unlöslich.

Das in Gegenwart von Chlorammonium durch Natronlauge gefällte Hydroxyd bleibt weiss, aber es zieht Kohlensäure aus der Luft an. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak.

Alkalicarbonate geben weisse, amorphe, nachher krystallinisch werdende, im Ueberschusse des Fällungsmittels wenig lösliche Niederschläge.

Baryumcarbonat fällt in der Kälte nicht, in der Wärme vollständig.

Natriumsulfat oder Kaliumsulfat bewirkt einen dichten, weissen Niederschlag, welcher aus einem Doppelsalze besteht und in gesättigter Alkalisulfatlösung unlöslich, in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leichter löslich ist.

Natriumthiosulfat fällt nicht.

Alkalihypochlorite bilden hellgelbes Cerihydroxyd.

Oxalsäure und Alkalioxalate scheiden auch in schwach sauren Lösungen alles Cer in Form eines voluminösen, amorphen, später krystallinisch und dicht werdenden Niederschlages von Cerooxalat aus. Derselbe ist unlöslich in Oxalsäure, wenig löslich in einer concentrirten kochenden Lösung von Ammoniumoxalat, aus welcher er sich beim Erkalten vollständig wieder abscheidet. Eine grosse Menge Salzsäure löst ihn auf.

---

[1]) Literatur: Truchot, Les terres rares, 1898.

Die Cerosalze geben eine sehr empfindliche Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd, welches in neutralen oder schwach sauren, mit Ammoniumacetat versetzten Lösungen zuerst eine braunrothe Färbung, alsdann einen gallertartigen Niederschlag erzeugt. Nach Hartley lässt sich auf diese Weise noch 1 Thl. Cer in 100000 Thln. Wasser erkennen.

Mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd entsteht eine charakteristische orangefarbige Fällung von Cerihydroxyd, durch welche noch 0,001 g Cer in einem Liter Wasser nachzuweisen ist. Letztere von Lecoq de Boisbaudran angegebene Reaction ist das beste Erkennungsmittel für Cer.

Verdampft man nach Plugge[1]) eine kleine Menge einer Ceriumlösung, nach Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Strychnin in 1000 Thln. concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich der Rückstand prachtvoll blau (Umkehrung der Sonnenschein'schen Strychninreaction). Man kann auf diese Weise noch 0,01 mg Cerium nachweisen. Die Reaction kann auch direct mit dem Niederschlage angestellt werden, welchen man durch Fällung von Cersalzen mit Alkalien erhält, nachdem man ihn getrocknet hat. Die Gegenwart von Zink und Aluminium stört nicht; jedoch darf in letzterem Falle die Abscheidung nicht durch Schwefelammonium erfolgt sein, weil der aus dem Schwefelzink durch das Reagens entwickelte Schwefelwasserstoff die Färbung zerstört.

Ueber den Nachweis des Cers mittelst Persulfaten s. S. 752.

Bei gewöhnlicher Temperatur werden die Cerosalze durch Kaliumpermanganat nicht oxydirt. In der Wärme findet dagegen Oxydation statt, eine Reaction, auf welche Brauner eine quantitative Bestimmung des Cers gegründet hat.

Wenn man nach Gibbs ein in Salpetersäure lösliches Cersalz mit dieser Säure und etwas Bleisuperoxyd kocht, so färbt sich die Lösung über dem Bleisuperoxyd tief orangegelb. Diese Reaction ist sehr empfindlich und dient zum Nachweis von Cer neben Lanthan und Didym. Man muss jedoch Salpetersäure, welche mit ihrem eigenen Volumen Wasser verdünnt ist, und nur eine geringe Menge Bleisuperoxyd anwenden; man kocht nur eine kurze Zeit. Kocht man mit starker Säure und einem grossen Ueberschusse von Bleisuperoxyd, so wird das gebildete Cerioxyd, unter reichlicher Sauerstoffentwickelung, wieder zu Cerooxyd reducirt und die Lösung bleibt farblos.

Die Reaction ist nach v. Knorre (S. 752) als quantitative nicht zu verwerthen.

Die Cerisalze, welche dem Oxyd CeO_2 entsprechen, sind im allgemeinen roth oder orangefarbig, ihre Lösungen sind orangefarbig;

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 558 (1891).

durch Reductionsmittel werden sie leicht zu Cerosalzen reducirt. Alkalien fällen gelbes, im Ueberschusse unlösliches Cerihydroxyd, CeO_2, $3 H_2O$.

Alkalicarbonate erzeugen einen gelben, im Ueberschusse wenig löslichen Niederschlag.

Baryumcarbonat schlägt nach und nach alles Cer nieder.

Schweflige Säure entfärbt die Lösungen augenblicklich.

Die Borax- und Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme heiss roth, kalt hellgelb, in der Reductionsflamme farblos.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Cers.

1. Als Cerdioxyd, CeO_2. Salze mit flüchtigen Basen hinterlassen diese Verbindung durch einfaches Glühen. Lösungen von Cersalzen, die, wenn sie Dioxyd enthalten, durch schweflige Säure zu Cerosalzen reducirt werden, fällt man mit Kalilauge und wiederholt die Fällung, weil leicht etwas Cerosulfat mitgefällt wird. Nach dem Auswaschen wird das Cerohydroxyd durch Glühen in Cerioxyd, CeO_2, übergeführt. Dasselbe ist heiss gelb, nach dem Erkalten weiss. Bei Gegenwart von Didym ist es mehr oder weniger roth gefärbt.

2. Als Cerosulfat. Durch Erhitzen von wasserhaltigem Cerosulfat bis zur Rothgluth erhält man wasserfreies Cerosulfat, $Ce_2(SO_4)_3$, als weisses, erdiges Pulver. Bei starkem Erhitzen hinterlässt dasselbe Cerdioxyd.

Fällt man Cersulfat zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Baryumsalze, so enthält das Baryumsulfat erhebliche Mengen von Cersalz. Diese Eigenschaft haben die sämmtlichen Sulfate der Cer- und Yttriumgruppe gemeinsam. Man verfährt am besten in der Weise, dass man die Lösung des Sulfats mit Natronlauge fällt, das Cerooxyd durch Decantation auswäscht, danach in Salzsäure löst und aufs neue fällt. Die alkalischen Flüssigkeiten werden, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum gefällt.

Die volumetrische Bestimmung des Cers gründet sich nach Brauner auf die Oxydation der Cerosalze mittelst Kaliumpermanganat. Eine andere, auf Reduction der Cerisalze beruhende Titrirmethode s. S. 750.

Trennung des Cers.

Von den Alkalien und alkalischen Erden durch mehrfach wiederholte Fällung mittelst Ammoniak.

Von Aluminium, Eisen, Beryllium und Zirkonium. Die Lösung, welche keine starken Säuren enthalten darf, wird mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, wodurch nur Ceroxalat gefällt wird.

Von Thorium. Die Abscheidung des Thoriums durch Natriumthiosulfat s. S. 742.

Nach Lecoq de Boisbaudran versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und kocht auf Zusatz von fein vertheiltem Kupfer. Danach fügt man Kupferoxydul hinzu und erhält die Flüssigkeit drei Viertel bis eine Stunde lang in mässigem Sieden. Hierdurch wird Thorium, mit wenig Cerium gemengt, gefällt und kann durch wiederholte Behandlung rein erhalten werden.

Nach Dennis fällt man das Thorium durch Kaliumnitrid (stickstoffwasserstoffsaures Kalium) aus (S. 708).

Von Yttrium trennt man das Cer durch wiederholte Fällung des letzteren als Kalium-Cersulfat oder durch Fällung des Cers mittelst Natriumhypochlorit (S. 694).

Die Trennung von Lanthan und Didym, welche sehr umständlich ist, wird bei der Analyse der einzelnen Mineralien angegeben (S. 729 ff.).

Bestimmung von Cersesquioxyd neben Cerdioxyd.

Man zersetzt das Salz durch Chlorwasserstoffsäure, leitet das durch Zersetzung des Dioxyds frei gewordene Chlor in Jodkalium und titrirt das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Die Berechnung des Cerdioxyds geschieht nach der Gleichung:

$$2\,CeO_2 + 8\,HCl = Ce_2Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,Cl.$$

Man kann auch, nach Marignac, die zu untersuchende Lösung mit einem Ueberschusse von titrirtem Eisenchlorür versetzen und den nicht oxydirten Theil des letzteren mit Permanganat zurücktitriren.

Die Bestimmung der beiden Oxydationsstufen des Cers kann auch durch die maassanalytische Bestimmung des Cers nach v. Knorre ausgeführt werden, S. 750 ff.

Lanthan.

Reactionen der Lanthansalze.

Die Lanthansalze, welche alle dem Oxyd La_2O_3 entsprechen, sind farblos und von zusammenziehendem Geschmack; sie besitzen kein Absorptionsspectrum.

Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen nicht.

Schwefelammonium, sowie Alkalien fällen gallertartiges, im Ueberschusse unlösliches Hydroxyd, $La_2(OH)_6$, zugleich mit basischen Salzen. Der Niederschlag zieht aus der Luft Kohlensäure an. In Gegenwart von Ammoniak entsteht ein basisches Salz, welches durch das Filter läuft und dem Filtrate eine Opalescenz ertheilt.

Alkalicarbonate erzeugen einen weissen, im Ueberschusse unlöslichen Niederschlag von Lanthancarbonat.

Die durch Kalium- und Natriumsulfat erhaltenen Niederschläge verhalten sich wie die entsprechenden Cerfällungen; dasselbe gilt von den Oxalsäurereactionen.

Natriumthiosulfat verhält sich indifferent.

Eine gesättigte Lanthansulfatlösung scheidet schon bei 30^0 einen Theil des Lanthans ab.

Die Borax- und Phosphorsalzperlen sind farblos, im gesättigten Zustande undurchsichtig.

Zur quantitativen Bestimmung des Lanthans werden die Salze entweder in ziemlich concentrirter Lösung als Oxalat gefällt, oder man fällt durch Ammoniak Lanthanhydroxyd, welches wegen eines Gehaltes an basischem Salze mehrmals gelöst und gefällt werden muss. Das Auswaschen geschieht mit ammoniakhaltigem Wasser. Durch Glühen des Oxalats oder des Hydroxyds erhält man Lanthanoxyd. Die Temperatur muss aber bis zur Weissgluth gesteigert werden.

Die Bestimmung als wasserfreies Lanthansulfat durch Erhitzen des wasserhaltigen Sulfats bis zur beginnenden Rothgluth ist ähnlich der des Cers. Die bei Cer S. 696 angeführten Trennungsmethoden gelten auch für Lanthan.

Didym.

Reactionen der Didymsalze.

Die im Nachstehenden aufgeführten Reactionen beziehen sich auf die Salze des sogenannten alten Didyms, welches, wie neuere Arbeiten ausser Zweifel gestellt haben, mindestens aus zwei Elementen, dem Neodym und dem Praseodym, besteht (vergl. S. 723 ff.).

Die Didymsalze, deren Zusammensetzung sich von dem Oxyd, Di_2O_3, ableitet, sind violettroth oder lila gefärbt; die löslichen derselben haben einen süssen, zusammenziehenden Geschmack. Sie besitzen ein intensives und charakteristisches Absorptionsspectrum.

Schwefelwasserstoff verhält sich indifferent.

Schwefelammonium und Kalilauge fällen im Ueberschusse unlösliches Hydroxyd, $Di_2(OH)_6$.

Das durch Ammoniak gefällte Hydroxyd ist, mit basischem Salz vermischt, in Ammoniak unlöslich, wenig löslich in Chlorammonium.

Alkalicarbonate erzeugen ähnliche Niederschläge wie mit Cer- und Lanthansalzen. Weinsäure verhindert die Fällung.

Kaliumsulfat fällt die concentrirten Lösungen. Der Niederschlag ist sowohl im Ueberschusse des Sulfats als auch in Wasser unlöslich. Heisse Salzsäure löst ihn schwierig.

(Das Kaliumdoppelsalz des Praseodyms ist in concentrirter Kaliumsulfatlösung weniger löslich als das entsprechende Neodymdoppelsalz, ein Verhalten, welches zur Trennung benutzt wird.)

Oxalsäure und Oxalate erzeugen Niederschläge, welche in heisser Salpetersäure weniger löslich sind, als das Lanthanoxalat. Das Didymoxalat löst sich in kochendem Ammoniumoxalat, fällt aber beim Erkalten vollständig wieder aus.

Natriumthiosulfat erzeugt keinen Niederschlag.

Da die gesättigte Lösung von Didymsulfat bei 30^0 nicht, wohl aber in der Siedehitze gefällt wird, so gestattet dieses Verhalten eine theilweise Trennung von Lanthan.

Die Boraxperle ist fast farblos und wird nur durch grössere Mengen von Didymoxyd schwach amethystroth gefärbt.

Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme amethystfarben, in der Reductionsflamme farblos.

Die quantitative Bestimmung und Trennung des Didyms werden wie die des Cers und Lanthans ausgeführt. Die Trennung der drei Metalle von einander, sowie die des Neodyms von Praseodym, s. S. 720 ff.

Praseodym und Neodym. Die chemische Aehnlichkeit dieser durch Spaltung des alten Didyms erhaltenen Metalle (S. 724) ist nach Auer von Welsbach die grösste, die man zwischen Elementen bisher kennen gelernt hat. Das Praseodym bildet grüne Salze und grüne Lösungen, das Neodym prachtvoll amethystfarbene Salze und rosafarbene Lösungen. Das Oxyd des ersteren ist fast schwarzbraun und besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Superoxyde, das Oxyd des Neodyms ist blau und verhält sich wie ein Sesquioxyd. Das charakteristischste Unterscheidungsmerkmal ist das Absorptionsspectrum der beiden Elemente (s. S. 726, Fig. 67).

Handelt es sich um eine summarische Bestimmung des Cers, Lanthans und Didyms (S. 720), so verdünnt man nach Gibbs die schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Lösung so weit, dass auf jedes voraussichtlich vorhandene Gramm Oxyd ein halbes Liter Wasser kommt, erhitzt zum Kochen und fällt mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat. Während des Erkaltens rührt man stark um und erhält so einen blass rosa-violetten Krystallbrei von Oxalaten, welcher mit siedendem Wasser leicht auszuwaschen ist. Darauf stösst man das Filter durch, spritzt den Niederschlag in einen Tiegel, verdampft das Wasser und wägt die bei 100^0 getrockneten Oxalate.

Die Anwendung eines Asbestfilters (Goochtiegel) führt schneller zum Ziele.

Da die Atomgewichte der drei Elemente so wenig von einander verschieden sind, so begeht man keinen grossen Fehler, wenn man das Gemisch einfach als Ceriumoxalat mit drei Molecülen Krystallwasser betrachtet [1]).

Die Bestimmung als Oxyde, erhalten durch Glühen der Oxalate, ist nicht ausführbar, weil man beim Glühen das Cer als Dioxyd, die anderen Erden als Sesquioxyde erhält [2]).

Von Aluminium lassen sich die Cermetalle dadurch trennen, dass man die concentrirte Sulfatlösung mit gepulvertem Natriumsulfat sättigt, die Natriumdoppelsulfate der Cermetalle abfiltrirt und mit gesättigter Natriumsulfatlösung auswäscht.

Aluminium wird im Filtrate durch Ammoniak gefällt.

Die Doppelsulfate werden in Salzsäure gelöst und aus der Lösung die Oxalate durch Ammoniumoxalat abgeschieden.

---

[1]) Crookes, Select. Methods. — [2]) Crookes, Ibid.

Benutzt man die Sulfatfällung zur Trennung von Eisen, so muss man die concentrirte Lösung vorher mit Schwefelwasserstoff behandeln, um Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren.

Eine Trennung des Cers von Lanthan und Didym, welche auf der alleinigen Zersetzbarkeit des Cerchromats in der Wärme beruht, wird nach Pattinson und Clarke[1]) in folgender Weise ausgeführt. Man erwärmt die Oxyde mit wässeriger Chromsäurelösung (welche nicht ganz frei von Schwefelsäure zu sein braucht), bis alles gelöst ist. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand bis 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur zerfällt das Cerchromat, unter Hinterlassung von Ceroxyd, welches beim Ausziehen der Masse mit heissem Wasser zurückbleibt, während die unzersetzten Chromate von Lanthan und Didym sich lösen. Diese Trennung ist quantitativ. Das erhaltene gelblichweisse Ceroxyd ist fast ganz unlöslich in Säuren, kann aber durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat löslich gemacht werden.

---

[1]) Crookes, Select. Methods.

Samarium.

Reactionen.

Die Samariumsalze, welche dem Oxyd Sm_2O_3 entsprechen, sind durch ihr Absorptionsspectrum charakterisirt; sie sind gelb und besitzen süssen Geschmack. Alkalien fällen weisses, gallertartiges, im Ueberschuss unlösliches Hydroxyd, $Sm_2(OH)_6$. Durch fractionirte Fällung mittelst Ammoniak wird dasselbe von Didym getrennt (S. 722).

Scandium.

Reactionen.

Die Scandiumsalze entsprechen dem Oxyd Sc_2O_3, sie sind im allgemeinen ungefärbt, von stark zusammenziehendem Geschmack und haben kein Absorptionsspectrum.

Schwefelammonium und Alkalien fällen weisses, gallertartiges, im Ueberschuss unlösliches Hydroxyd. Die Fällung durch Ammoniak wird durch Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur verhindert, in der Wärme ist die Fällung vollständig.

Der durch Alkalicarbonate hervorgebrachte Niederschlag ist im Ueberschuss löslich.

Natriumphosphat erzeugt einen voluminösen Niederschlag.

Kaliumsulfat bildet einen Niederschlag von Doppelsulfat, welcher in einer neutralen und gesättigten Lösung des Fällungsmittels unlöslich ist.

Der durch Oxalsäure gefällte Niederschlag wird krystallinisch und ist in Säuren löslicher als die Oxalate der anderen Erden.

Natriumacetat fällt die verdünnten, neutralen Lösungen beim Kochen unvollständig.

Yttrium.

Reactionen der Yttriumsalze.

Die Salze entsprechen dem Oxyd Y_2O_3, sind farblos, haben einen zusammenziehenden, süssen Geschmack und besitzen kein Absorptionsspectrum.

Schwefelammonium, sowie Alkalien erzeugen einen weissen, gallertartigen, im Ueberschuss der Reagentien unlöslichen Niederschlag von Hydroxyd, $Y_2(OH)_6$, welcher an der Luft Kohlensäure anzieht und sich in Carbonat verwandelt.

Alkalien fällen weisses, im Ueberschuss unlösliches Hydroxyd. Weinsäure verzögert, aber verhindert die vollständige Fällung nicht. Der Niederschlag ist Yttriumtartrat (charakteristischer Unterschied von Aluminium, Beryllium, Thorium, Zirkonium).

Alkalicarbonate fällen Yttriumcarbonat, wenig löslich im Ueberschuss, leicht löslich in Ammoniumcarbonat. Löst man das reine Hydroxyd in Ammoniumcarbonat und kocht die Lösung, so fällt das gesammte Yttriumoxyd aus. Ist aber gleichzeitig Chlorammonium zugegen, so geht, infolge Dissociation dieses Salzes, das Yttrium wieder als Chlorid in Lösung. Aus gesättigten Lösungen von Yttriumcarbonat in Ammoniumcarbonat scheidet sich leicht Yttrium-Ammoniumcarbonat aus.

Baryumcarbonat schlägt in der Siedehitze alles Yttrium nieder. Die durch Kalium- oder Natriumsulfat erzeugten Fällungen der Doppelsalze sind in Wasser und in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat leicht löslich. In concentrirter Lösung zerfallen die Doppelsalze beim Erhitzen; in verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag, selbst wenn man dieselben mit Kaliumsulfat gänzlich sättigt.

Oxalsäure fällt, auch in schwach sauren Lösungen, weisses, bald krystallinisch werdendes Yttriumoxalat. Dasselbe löst sich in concentrirten Säuren, aber wenig in kochendem Ammoniumoxalat. Alkalioxalate erzeugen pulverförmige Niederschläge der Doppelsalze, welche beim Glühen stark alkalihaltiges Yttriumoxyd hinterlassen. Fluorwasserstoffsäure bewirkt eine gallertartige, im Säureüberschuss sowie in Wasser unlösliche, in Mineralsäuren lösliche Fällung. Der geglühte

Niederschlag wird nur noch von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen.

Eine kaltgesättigte Lösung von Yttriumsulfat trübt sich beim Erwärmen auf 30 bis 40^0 und scheidet beim Kochen fast das ganze Sulfat ab.

Die Borax- und Phosphorsalzperlen sind in der Oxydations-, sowie in der Reductionsflamme, sowohl heiss wie kalt, ungefärbt und durchscheinend.

Der quantitativen Bestimmung des Yttriums als Oxyd geht, wie bei den schon beschriebenen Metallen, die wiederholte Fällung durch Ammoniak oder Natronlauge, oder die als Oxalat, in concentrirter, fast neutraler und von Alkalisalzen freier Lösung vorher. Die Ueberführung in Oxyd erfolgt durch starkes Glühen.

Die Trennung des Yttriums von Aluminium, Eisen, Beryllium und Zirkonium mittelst Oxalsäure ist dieselbe, wie die des Cers, S. 696.

Von den Metallen der Cergruppe trennt man das Yttrium durch Kaliumsulfat, welches die ersteren niederschlägt.

Die Scheidung des Yttriums von den übrigen Metallen seiner Gruppe ist bei den speciellen Methoden, S. 729 ff., angegeben.

Thorium.

Reactionen der Thoriumsalze.

Die Salze entsprechen dem Oxyd ThO_2, sie sind farblos und von zusammenziehendem Geschmack. Geglühtes Thoriumoxyd löst sich nur in heisser, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure; andere Säuren lösen es auch nach dem Schmelzen mit Alkali nicht.

Verdampft man das durch schwaches Glühen des Oxalats erhaltene Oxyd mit Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, so erhält man Salze, welche das Ansehen von eingetrocknetem Firniss haben und in Wasser leicht löslich sind. Salzsäure und Salpetersäure fällen aus den Lösungen salzsaure oder salpetersaure Salze.

Das noch feuchte Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$, löst sich leicht in Säuren, schwieriger nach dem Eintrocknen.

Schwefelammonium, Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak fällen weisses, gallertartiges, im Ueberschuss der Reagentien unlösliches Hydroxyd. Weinsäure verhindert die Fällung.

Ammoniak fällt die Thorerde vor den Oxyden der Cergruppe (Cer, Lanthan, Didym, Samarium, Decipium).

Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat fällen weisses, im Ueberschuss der Reagentien, namentlich der concentrirten, lösliches Thoriumcarbonat, $Th(CO_3)_2$. Die Lösung in Ammoniumcarbonat trübt sich schon bei einer Temperatur von 50 bis 60°, wird aber beim Abkühlen wieder klar.

Baryumcarbonat fällt das Thoriumoxyd vollständig.

Eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfat fällt die Thorsalze langsam, aber vollständig. Das Doppelsalz ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, in kaltem Wasser langsam, in heissem leicht löslich.

Erhitzt man eine wässerige Lösung von Thorsulfat, so scheidet sich das Thoroxyd ab, löst sich aber beim Abkühlen wieder auf, wodurch es sich von Titansäure unterscheidet.

Natriumthiosulfat fällt aus einer neutralen oder schwach sauren Auflösung das Thoroxyd in der Siedehitze fast vollständig aus, wobei sich gleichzeitig Schwefel abscheidet (vergl. S. 742, 749 u. 750).

Kaliumferrocyanid erzeugt einen weissen Niederschlag. Oxalsäure und Alkalioxalate bringen einen weissen, schweren, in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren unlöslichen Niederschlag hervor. In überschüssigem Ammoniumoxalat ist derselbe, besonders in der Hitze, löslich, fällt aber beim Erkalten zum Theil wieder aus (vergl. die folgende Tabelle, Fussnote). Ammoniumacetat verhindert die vollständige Fällung durch Ammoniumoxalat.

Tabelle des Verhaltens der selte[...]

von C. Glaser zum Theil nach de[...]

	KOH oder NaOH	K_2CO_3 oder Na_2CO_3	K_2SO_4 oder Na_2SO_4	$Na_2S_2O_3$
Al_2O_3	fällt, löslich im Ueberschuss	fällt	Alaunbildung	fällt in fast [...]traler Lösu[...] beim Koch[...]
BeO	fällt, löslich im Ueberschuss; fällt wieder beim Kochen oder Verdünnen	fällt, schwer löslich in grossem Ueberschuss; auch beim Einleiten von CO_2	keine Fällung, keine Bildung von schwer löslichen Doppelsalzen	fällt nich[...]
ZrO_2	fällt, unlöslich im Ueberschuss	fällt, etwas löslich im Ueberschuss, daraus fällbar durch NH_3	lösliches Doppelsalz heiss; fällt basisches Salz beim Erkalten (unlöslich in HCl)	fällt Hydro[...] mit Schwefe[...] mengt
Gadolinit- (Ytter-) erden	fällt, unlöslich im Ueberschuss	fällt, löslich im Ueberschuss; lässt in einigen Stunden unlösliches Doppelsalz fallen (Y)	löslich, fällt concentrirte Lösungen, löslich in H_2O, Lösung von K_2SO_4 (Y fällt gar nicht)	?
ThO_2	fällt, unlöslich im Ueberschuss	fällt, löslich im Ueberschuss; daraus kalt nicht fällbar durch NH_3, trübt sich beim Erwärmen, klärt sich beim Abkühlen	bildet Doppelsalz mit K_2SO_4, schwer löslich in H_2O, unlöslich in gesättigter Lösung von K_2SO_4 Natriumverbindung viel löslicher	fällt, aber [...] ganz vollstä[...] selbst nicht [...] Kochen con[...]trirter Lösu[...]
Ce_2O_3	fällt, unlöslich im Ueberschuss	fällt, etwas löslich im Ueberschuss	Doppelsalz, unlöslich in Lösung von K_2SO_4	fällt nic[...]
CeO_2	fällt, durch Ueberschuss fleischfarben	fällt, fast unlöslich im Ueberschuss	do.	do.
La_2O_3	fällt, unlöslich im Ueberschuss	do.	schwer lösliches Doppelsalz	do.
Di_2O_3	fällt, unlöslich im Ueberschuss	do.	do.	do.

[1]) Nach Hintz und Weber, welche diese Reaction geprüft haben, ist das [...]halten ein anderes: a) Gefälltes Thoroxalat wird von einer heissen concent[...] Lösung von Ammoniumoxalat vollkommen gelöst. Die Lösung bleibt nach dem [...]dünnen und Erkalten klar, auch nach zweitägigem Stehen. b) Versetzt man [...] heisse, wenig freie Säure enthaltende Thorlösung — Chlorid oder Nitrat — mit [...] heissen concentrirten Lösung von Ammoniumoxalat, so erhält man eine klare Lö[...] welche auch nach dem Verdünnen und Erkalten klar bleibt und sich auch bei [...]

:den gegen verschiedene Reagentien,

;enen Beobachtungen zusammengestellt [2]).

NH_3	$(NH_4)_2CO_3$	$(NH_4)_2S$	NH_4Cl	$(NH_4)_2C_2O_4$	$(NH_4)C_2H_3O_2$
fällt	fällt	fällt Hydroxyd	fällt die Lösung in NaOH	fällt nicht	fällt beim Kochen in neutr. Lösung basisches Salz
fällt, nlöslich ı Ueber- schuss	fällt, leicht löslich im Ueberschuss; fällt beim Kochen; nicht sicher zur Trennung von Al_2O_3	do.	Hydroxyd löst sich bei langem Kochen unter Verlust von NH_3	keine Fällung, leicht lösliches Doppelsalz	?
do.	fällt, löslich in grossem Ueberschuss; fällt beim Kochen	do.	fällt nicht	fällt, löslich im Ueberschuss	?
do.	fällt, leicht löslich im Ueberschuss, lässt in einigen Stunden unlösl. Doppelsalze fallen (Y)	do.	?	fällt Er aus kochenden sauren Lösungen als hellrothes sandiges Pulver	?
fällt, nlöslich ı Ueber- schuss, llt frac- nirt vor den Ceriten rookes)	wie NH_3	wie NH_3	fällt nicht	fällt, löslich im Ueberschuss bei Siedehitze, fällt beim Erkalten [1])	fällt nicht, verhindert vollständig die Fällung durch $(NH_4)_2C_2O_4$, daraus theilweise fällbar durch HCl, fällbar als Hydroxyd durch überschüssiges NH_3
llt (nach ThO_2), nlöslich ı Ueber- schuss	do.	do.	do.	fällt selbst in ziemlich saurer Lösung; etwas löslich in starkem Säureüberschuss	verhindert Fällung nicht
e KOH	fällt, löslich in grossem Ueberschuss, fällt beim Kochen	do.	do.	do.	do.
do.	wie NH_3, absolut unlöslich im Ueberschuss	do.	do.	fällt in neutraler oder ammoniak. Lösung (?)	do.
do.	fällt rosenroth, ganz unlöslich	do.	do.	fällt weiss bis blassröthlich, fast unlösl. in verdünnten Säuren	do.

gigem Stehen nicht trübt. c) Stumpft man eine freie Säure enthaltende Thorlösung t Ammoniak ab und setzt zu der heissen Lösung eine heisse concentrirte sung von Ammoniumoxalat, so erhält man zunächst eine klare Lösung; bei ölfstündigem Stehen wird dieselbe opalisirend und setzt mit der Zeit einen Niederhlag ab, welcher theilweise fest an den Gefässen haftet. Es scheidet sich jedoch ineswegs die gesammte Thorerde aus. [Zeitschr. f. analyt. Chem. 36, 30 (1897).] ergl. auch S. 750.) — [2]) Chem.-Ztg. 20, 613 (1896).

Das empfindlichste Reagens auf Thorium ist das Kaliumnitrid, KN_3, stickstoffwasserstoffsaures Kalium. Neutralisirt man eine Thorlösung genau mit Ammoniak, versetzt mit einem geringen Ueberschuss einer Kaliumnitridlösung (0,2 bis 0,3 g im Liter) und kocht eine Minute lang, so fällt alles Thoriumoxyd aus, während die anderen seltenen Erden, wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, in Lösung bleiben [1]).

Es ist dieses die einzige Reaction, durch welche eine der seltenen Erden schnell und genau durch einmalige Fällung von den anderen getrennt werden kann. Die Reaction verläuft, nach Dennis, nach folgender Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 4\,KN_3 + 4\,H_2O = Th(OH)_4 + 4\,KNO_3 + 4\,HN_3.$$

Diese Methode dient auch zur quantitativen Fällung und Trennung des Thoriums. Vergl. übrigens auch S. 709.

Trennung des Thoriums und der Ceroxyde

nach Wyrouboff und Verneuil [2]).

Diese Methode beruht auf der von Clève angegebenen Reaction, nach welcher Wasserstoffsuperoxyd in einer Thoriumsulfatlösung einen gallertartigen Niederschlag von der Formel Th_4O_7, SO_3 (Th = 116) hervorbringt, während die anderen seltenen Erden nicht gefällt werden. Die Autoren haben diese Reaction eingehender studirt und gefunden, dass man aus einer möglichst säurefreien Lösung von Thoriumnitrat durch Erhitzen mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd auf etwa 60^0, alles Thorium abscheiden kann. Man kann auf diese Weise in einem Gemenge von Cersalz allein oder von sämmtlichen Oxyden des Cerits und Gadolinits noch $^1/_{1000}$ Thl. Thorerde erkennen und bestimmen. Etwas Cer wird dabei mitgefällt, besonders in Gegenwart grosser Mengen des letzteren; dasselbe kann aber durch Lösen des Niederschlages in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne und Wiederfällen mit Wasserstoffsuperoxyd bis auf 0,1 Proc. eliminirt werden. Wiederholt man die Fällung ein drittes oder viertes Mal, so giebt das Filtrat mit Ammoniak keine Fällung mehr, und man hat reines Thorsalz. Wenn es sich um Reinigung von nur einigen Centigramm Thor handelt, so fällt man am besten die Nitratlösung zuerst durch eine überschüssige 10 proc. Lösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak zugesetzt hat. Dabei geht alles Thor mit nur geringen Mengen anderer Erden in Lösung, so dass alsdann eine einzige Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd genügt, um einen fast ganz reinen Thorniederschlag, Th_4O_7, N_2O_5, zu erhalten.

Da derselbe aber beim Glühen, infolge von Sauerstoffentwickelung verstäubt, auch nicht ohne Verlust in Säure gelöst werden kann, in

[1]) Dennis und Kortright, Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 35 (1894); 13, 412 (1897). — [2]) Compt. rend. 126, 340 (1898).

diesem Falle wegen Verspritzens infolge von Sauerstoffentwickelung, so verfährt man in folgender Weise.

Man verdampft die Nitratlösung, welche nicht mehr als 0,5 g Oxyde enthält, zur Trockne, fügt 100 ccm Wasser und 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd (von 10 Vol. Sauerstoff) hinzu und erhitzt einige Minuten unter Umrühren. Der sehr voluminöse Niederschlag wird auf dem Filter gewaschen, bis Ammoniak im Filtrat keine Fällung mehr hervorbringt, alsdann vom Filter entfernt, und in einigen Cubikcentimetern Wasser gelöst, dem man 2 g Jodammonium und 2 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt hat. Es erfolgt augenblickliche Reduction und Lösung. Die erhaltene Lösung giesst man durch das schon benutzte Filter und wäscht aus. Alsdann fällt man mit Ammoniak und bringt das Hydroxyd, ohne es zu waschen, auf dasselbe Filter, trocknet und glüht.

Das Filtrat von der Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd enthält die übrigen Erden, welche durch Ammoniak niedergeschlagen werden können.

Der durch Wasserstoffsuperoxyd erzeugte Thorniederschlag muss rein weiss sein. Ist dies, bei Gegenwart von viel Cerium, nicht der Fall, so löst man ihn in Salpetersäure, verdampft und wiederholt die Fällung. Bei sehr genauen Analysen ist eine Doppelfällung immer anzurathen, sowohl für den Thorniederschlag als für die Fällung der übrigen Erden, welche etwas Thor enthalten können.

Die genannten Chemiker führen zu gunsten ihrer Methode gegenüber der vorstehend von Dennis angegebenen, die Thatsache an, dass letztere Methode die Anwendung eines unbequemen Reagens erfordert (was heute nicht mehr zutrifft), dass aber, nach ihren Versuchen, auch die nach Dennis gefällte Thorerde einige Procente Cer mitreisst, welche ihr durch eine wiederholte Fällung nicht entzogen werden können.

Thorium lässt sich nach Smith[1]) von anderen Erden auch dadurch trennen, dass man die frisch gefällten Oxyde in Kali- oder Natronlauge, welche das vier- bis fünffache Gewicht der Erden an Alkalihydroxyd enthält, suspendirt und Chlor einleitet. Alle Oxyde werden gelöst ausser Cer und Thor, welche als gallertartiger Niederschlag zurückbleiben.

---

[1]) Crookes, Select Methods.

Zirkonium.

Reactionen der Zirkoniumsalze.

Die Zirkoniumsalze sind im allgemeinen weiss oder farblos und eine Anzahl derselben ist löslich; die unlöslichen werden durch Säuren zersetzt. Die löslichen Salze haben einen zusammenziehenden, metallischen Geschmack. Das Zirkoniumoxyd ist in Salzsäure unlöslich, wird aber durch längeres Erhitzen mit einer Mischung von 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser oder durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat, sowie mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium löslich.

Schwefelammonium fällt einen weissen, voluminösen, gallertartigen Niederschlag von Zirkoniumhydroxyd, $Zr(OH)_4$, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; Chlorammonium löst denselben beim Kochen nicht (Unterschied von Beryllerde).

Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak erzeugen dieselbe Fällung, Weinsäure verhindert sie. Das gefällte Hydroxyd ist im Ueberschuss von Kali- und Natronlauge unlöslich (Unterschied von Beryll- und Thonerde), hält aber einen Theil des Alkalis zurück, der durch Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Kalium-, Natrium-, Ammoniumcarbonat bewirken einen flockigen Niederschlag von basischem Zirkoniumcarbonat. Derselbe ist in einem grossen Ueberschuss von Kaliumcarbonat löslich, leichter in Kaliumhydrocarbonat, und sehr leicht löslich in Ammoniumcarbonat (Unterschied von Thonerde); aus letzterer Lösung fällt beim Kochen gallertartiges Hydrocarbonat aus.

Baryumcarbonat fällt selbst in der Siedehitze unvollständig.

Natriumsulfat bewirkt keinen Niederschlag.

Kaliumsulfat erzeugt einen weissen Niederschlag von basischem Sulfat, welches aber kaliumhaltig ist. Derselbe ist im Ueberschuss des Kaliumsulfats unlöslich (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Kalt gefällt, ist der Niederschlag in Salzsäure löslich, heiss gefällt, dagegen unlöslich (Unterschied von Thorerde und Ceroxyd).

Kaliumferrocyanid erzeugt in neutralen und sauren Lösungen eine grünlich-gelbe Fällung (vergl. S. 713).

Natriumthiosulfat fällt beim Kochen weisses, mit Schwefel gemengtes Hydroxyd (Unterschied von Yttererde und Didym).

Phosphorsäure oder Phosphate fällen weisses Zirkoniumphosphat.

Oxalsäure erzeugt einen weissen, fein krystallinischen Niederschlag von Zirkoniumoxalat (Unterschied von Thon- und Beryllerde), welcher in Oxalsäure und überschüssigem Ammoniumoxalat in der Kälte löslich ist (Unterschied von Thorerde).

Bernsteinsaures und benzoësaures Alkali fällen die entsprechenden Zirkoniumsalze.

Wasserstoffsuperoxyd in concentrirter Lösung schlägt aus den Zirkoniumlösungen alles Zirkonium als Pentoxyd, Zr_2O_5, nieder. Der weisse, voluminöse Niederschlag ist in 1 proc. Schwefelsäure, sowie in verdünnter Essigsäure unlöslich. Der Niederschlag löst sich zum Theil in kochenden Säuren (Trennung von Titan-, Niobsäure, Eisen-, Aluminiumoxyd, nicht von Thorerde).

Kaliumjodat scheidet aus neutralen oder schwach sauren Lösungen alles Zirkonium als Jodat ab (Trennung von Thonerde).

Fluorwasserstoffsäure giebt keine Fällung (Unterschied von Thor- und Yttererde).

Baryumcarbonat fällt, selbst beim Kochen, nicht vollständig.

Eine schwach salzsaure Lösung von Zirkonerde färbt Curcumapapier nach dem Trocknen orange bis rothbraun, wodurch man das Zirkonium von anderen Erden unterscheiden kann. Ist gleichzeitig Titansäure zugegen, welche das Papier bräunt, also die Zirkoniumreaction verdecken würde, so reducirt man die Lösung vorher durch Zink, da Titanoxyd die Reaction nicht giebt. Das Papier darf aber nicht zu langsam an der Luft getrocknet werden, um eine Oxydation des Titanoxyds zu vermeiden.

Quantitative Bestimmung und Trennung des Zirkoniums.

Die Bestimmung des Zirkoniums als Oxyd, erhalten durch Glühen des mit Ammoniak gefällten Hydroxyds, geschieht unter denselben Bedingungen, wie die des Aluminiums.

Zur Trennung des Zirkoniums von Eisen kocht man die fast neutrale Lösung mit überschüssigem Natriumthiosulfat kurze Zeit und glüht den mit Schwefel gemengten Zirkonniederschlag.

Man kann auch die Lösung beider Metalle mit Weinsäure versetzen, mit Ammoniak alkalisch machen und das Eisen durch Schwefelammonium fällen. Ist die Menge des Schwefeleisens nicht bedeutend, so kann der Niederschlag durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt werden.

Zur Bestimmung des Zirkoniums verdampft man das Filtrat in der Platinschale zur Trockne, glüht zur Zerstörung der Weinsäure und verbrennt die letzten Kohlereste nach dem Befeuchten mit Ammoniumnitrat. Die Zirkonerde bleibt als solche zurück.

Die Trennung des Eisens von Zirkonium gelingt nach Hanriot[1]) nach dem Salzsäure-Aetherverfahren, wobei Zirkoniumchlorid ungelöst bleibt (vergl. S. 495).

Baskerville[2]) fällt die Zirkonerde durch schweflige Säure in ähnlicher Weise, wie Titansäure abgeschieden wird. Die Fällung gelingt aber nur aus der Lösung des Chlorids (nicht des Sulfats), nachdem man dieselbe mit Ammoniak annähernd neutralisirt hat. Aus der Sulfatlösung muss das Zirkoniumhydroxyd vorher durch Ammoniak gefällt und darauf in Salzsäure gelöst werden.

Zirkonium lässt sich von Aluminium nach Davis jun.[3]) durch Alkalijodat in schwach saurer oder neutraler Lösung trennen, wobei Aluminium in Lösung bleibt. Ist Eisen zugegen, so müssen Zirkonium und Aluminium vorher durch das Aether-Salzsäureverfahren, siehe vorhin, oder durch Natriumthiosulfat, S. 711, abgeschieden werden.

Man versetzt die chlorwasserstoffsaure Lösung, welche zweckmässig 0,1 g Zirkoniumoxyd in 100 ccm Wasser enthält, mit Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, löst diesen in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und fügt Natriumjodat im Ueberschuss hinzu. Nach viertelstündigem Erhitzen lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt dann den Zirkoniumniederschlag ab, wäscht denselben mit siedendem Wasser aus, löst ihn in Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Das Zirkoniumhydroxyd wird geglüht und gewogen.

Trennung des Zirkoniums von Titan.

Die Eigenschaft des Titans, durch Kochen der verdünnten Sulfatlösung quantitativ niedergeschlagen zu werden, ist durchaus unbrauchbar zur Trennung des Titans von Zirkonium. Je nach dem Mengenverhältniss der beiden Elemente ist die Fällung entweder unvollständig oder gänzlich unmöglich. Ueberdies enthält der gefällte Theil des Titans auch Zirkonerde.

Eine sehr annähernde Trennung lässt sich nach Streit und Franz durch acht- bis zehnstündiges Kochen der schwefelsauren, mit gleichem Volumen Essigsäure versetzten Lösung, erreichen. Hierbei bleibt Zirkonium in Lösung und kann nach dem Abfiltriren der Titansäure durch Ammoniak gefällt werden.

Nach Bailey eignet sich Wasserstoffsuperoxyd zur Trennung des Zirkoniums von Titan sowie von Eisen, Aluminium, Niob, Tantal, Zinn, Silicium. Titan erzeugt wohl eine Färbung, aber keinen Niederschlag. Das Wasserstoffsuperoxyd darf nicht verdünnt sein, da eine solche Lösung keinen Niederschlag erzeugt; ein Präparat, welches 120 Vol. Sauerstoff entwickelt (36 procentig), fällt das Zirkonium sofort[4]).

---

[1]) Bull. Soc. chim. Paris [3] 7, 161 (1892). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 475 (1894). — [3]) Ibid 11, 26 (1889). — [4]) Crookes, Select Methods.

Die von Pisani angegebene Methode, das Titan in saurer Lösung durch Zink zu reduciren und danach das Zirkonium durch Kaliumsulfat zu fällen, bildet keine genaue quantitative Trennung.

Auf der Reduction des Titans durch Zink beruht auch die volumetrische Bestimmung des Titans neben Zirkonium von Pisani.

Man wendet am besten eine salzsaure Lösung an, weil eine schwefelsaure Lösung sich während der Reduction erhitzen kann, wodurch Titan ausgefällt wird, ehe es ganz reducirt ist. Die Reduction der ziemlich concentrirten Flüssigkeit wird in einem Kolben unter Abschluss der Luft vorgenommen und so viel Säure zugegeben, dass eine regelmässige Wasserstoffentwickelung eintritt. Schwaches Erwärmen befördert die Reduction. Nimmt die blaue Färbung der Lösung nicht mehr zu, ein Punkt, der nicht ganz leicht erkannt werden kann, so lässt man erkalten, verdünnt mit luftfreiem Wasser, giesst vom Zink ab und titrirt mit Kaliumpermanganat bis zur Rosafärbung. Alle Operationen, welche der Reduction folgen, müssen möglichst rasch ausgeführt werden, um die Oxydation des Titanoxyds durch den Sauerstoff zu vermeiden.

Die Gleichungen

$$5\,Ti_2O_3 + 2\,KnMnO_4 = 10\,TiO_2 + 2\,MnO + K_2O$$

$$10\,FeO + 2\,KnMnO_4 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO + K_2O$$

zeigen, dass 1 Atom Eisen 1 Atom Titan oder 1 Molecül Titansäure entspricht.

Hat man die Summe von Titansäure und Zirkoniumoxyd bestimmt, so ergiebt sich der Zirkoniumgehalt aus der Differenz.

Enthält die Lösung Fluorkalium, vom Aufschliessen des Zirkons herrührend, so ist die Farbe der reducirten Titanlösung grün statt blau, die Resultate sind aber dieselben [1]).

Trennung des Zirkoniums von Gallium [2]).

Man fällt die kochende Lösung durch überschüssige Kalilauge und befreit die gefällte Zirkonerde durch dreimaliges Lösen in Salzsäure und Fällen von den Spuren beigemengten Galliums.

Im Filtrate fällt man, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, das Gallium mit Ammoniak oder genauer durch Kupferhydroxyd (S. 682, 2.). Von beigemengten Spuren von Zirkonium kann der Galliumniederschlag, nach dem Wägen, durch Behandeln mit Kalilauge befreit werden.

Crookes macht darauf aufmerksam, dass die Trennung durch Kaliumferrocyanid (S. 679) nicht möglich ist, weil, entgegen anderen Angaben, Zirkonium nicht allein in neutraler, sondern auch in stark salzsaurer Lösung gefällt wird.

---

[1]) Crookes, loc. cit. — [2]) Ibid.

Beryllium (Glucinium).

Reactionen der Berylliumsalze.

Nach neueren Untersuchungen ist das Beryllium ein zweiwerthiges Metall; seine Salze entsprechen demnach dem Oxyd BeO. Die meisten derselben sind farblos und besitzen einen ausgesprochen süssen Geschmack.

Das Hydroxyd löst sich leicht, das geglühte Oxyd langsam in Säuren; nach dem Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat wird es leicht löslich.

Die natürlich vorkommenden Silicate des Berylliums können durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Kaliumcarbonat leicht aufgeschlossen werden (vergl. auch S. 718).

Schwefelammonium fällt weisses, flockiges Hydroxyd, $Be(OH)_2$, welches in Ammoniak unlöslich, in Kali- und Natronlauge leicht löslich ist. Durch Chlorammonium wird es aus diesen Lösungen niedergeschlagen. Die concentrirten alkalischen Lösungen trüben sich beim Kochen nicht, während aus verdünnten Lösungen alle Beryllerde beim Kochen ausfällt (Unterschied von der Thonerde, vergl. auch S. 717).

Gegen Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak verhalten sich die Berylliumlösungen wie gegen Schwefelammonium. Weinsäure und einige andere organische Substanzen verhindern die Fällung.

Das gefällte Berylliumhydroxyd löst sich bei längerem Kochen mit Chlorammonium, infolge von Dissociation des letzteren, zu Berylliumchlorid, $BeCl_2$. (Unterschied von Thonerde.)

Barytwasser fällt ebenfalls Hydroxyd, welches sich im Ueberschuss des Reagens auflöst und beim Kochen dieser Lösung nicht gefällt wird. Alkalicarbonate bewirken einen Niederschlag von Berylliumcarbonat; derselbe ist im Ueberschuss des Fällungsmittels und namentlich in Ammoniumcarbonat löslich (charakteristischer Unterschied von Thonerde). Kocht man diese Lösungen, so scheidet sich, besonders aus der Lösung in Ammoniumcarbonat, basisches Berylliumcarbonat ab; in den Lösungen der Carbonate der fixen Alkalien erfolgt die Abscheidung schwieriger.

Baryumcarbonat fällt die Beryllerde in der Siedehitze vollständig, in der Kälte nicht.

Kaliumsulfat, sowie Natriumthiosulfat erzeugen keine Fällung. Natriumacetat giebt einen weissen Niederschlag.

Oxalsäure und Oxalate geben keine Fällung (Unterschied von den Oxyden des Zirkons, Yttriums, Cers, Lanthans, Didyms und Thoriums).

Von Aluminium unterscheidet sich das Beryllium nach Rössler durch sein Verhalten gegen Ammoniumphosphat. Löst man den durch einen grossen Ueberschuss dieses Reagens erzeugten Niederschlag in Salzsäure, neutralisirt die erwärmte Lösung genau mit Ammoniak und kocht kurze Zeit, so wird der anfangs schleimige Niederschlag von Ammonium-Berylliumphosphat krystallinisch und setzt sich gut ab. Der Thonerdeniederschlag wird unter denselben Umständen nicht krystallinisch. Ferner entsteht die Berylliumreaction auch bei Gegenwart von Citronensäure, welche die Thonerdefällung verhindert. Ist aber viel Thonerde zugegen, so verhindert Citronensäure auch die Fällung des Berylliums.

Um mit Hülfe dieser Reaction Beryllium neben relativ grossen Mengen von Aluminium zu erkennen, muss die grösste Menge Thonerde vorher in anderer Weise abgeschieden werden, wozu man nach Rössler in folgender Weise verfährt. Man löst die gefällten Hydroxyde in Salzsäure, verdampft zur Trockne und löst in wenig Wasser, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Salzsäure. Diese Lösung bringt man mit so viel Kaliumsulfat, dass auf 1 Thl. Thonerde 12 Thle. des Salzes kommen, und mit so viel Wasser, dass das Sulfat sich beim Erhitzen darin lösen kann, in eine Einschmelzröhre, schmelzt zu und erhitzt, nachdem man das Salz durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht hat, eine halbe Stunde auf 180°. Nach dem Erkalten filtrirt man das gebildete basische Aluminium-Kaliumsulfat ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und versetzt die salzsaure Lösung des Niederschlages mit einer genügenden Menge von Citronensäure, um die Fällung durch Ammoniak zu verhindern. Schliesslich fällt man die Beryllerde, wie oben angegeben, durch Ammoniumphosphat aus.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums wird wie die der Thonerde durch Fällen mit geringem Ammoniaküberschuss ausgeführt. Längeres Kochen in chlorammoniumhaltiger Lösung ist nach dem S. 714 Gesagten zu vermeiden.

Elektrolytische Bestimmung und Trennung des Berylliums [1]).

Der Umstand, dass bei der Elektrolyse des Berylliumammoniumoxalats in kalter Lösung das Berylliumoxyd durch das entstehende Ammoniumhydrocarbonat in Lösung gehalten wird, lässt sich zur Trennung des Berylliums von denjenigen Metallen benutzen, welche

---

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl. (1897).

aus oxalsaurer Doppelsalzlösung als solche auf der Kathode abgeschieden werden, z. B. von Eisen. Man verfährt mit der, einen grossen Ueberschuss an Ammoniumoxalat enthaltenden Lösung der Doppelsalze wie bei der Trennung des Aluminiums von Eisen (S. 570), unter Vermeidung starker Ströme, weil sonst, infolge der Erhitzung der Lösung und der dadurch bedingten Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats, das Berylliumhydroxyd ausfällt, ehe das Eisen abgeschieden ist.

Die vom Eisen befreite, abgegossene Lösung wird gekocht, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, das Berylliumhydroxyd mit heissem Wasser ausgewaschen und durch Glühen im Platintiegel in BeO übergeführt (Classen).

Ist gleichzeitig Aluminium vorhanden, so giesst man die Lösung nach Abscheidung des Eisens in eine andere Platinschale und setzt die Elektrolyse fort, bis alle Oxalsäure zersetzt und das Aluminium als Hydroxyd gefällt ist. In der abfiltrirten Lösung wird Beryllium wie vorhin bestimmt. Es empfiehlt sich, das Aluminiumhydroxyd zu lösen und nach Ueberführung in das oxalsaure Ammoniumdoppelsalz nochmals zu elektrolysiren (Classen).

Die

Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium

auf gewöhnlichem Wege beruht auf der Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in Ammoniumcarbonat. Man erwärmt den Ammoniakniederschlag der drei Metalle mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat (1 : 4), dem man etwas Schwefelammonium zugefügt hat, kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt und verdampft das Filtrat in der Platinschale zur Trockne. Den geglühten Rückstand schmelzt man mit Natriumhydrosulfat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtrirt etwa vorhandene Kieselsäure ab, fällt das Beryllium durch Ammoniak aus und führt es durch Glühen in Oxyd über.

Trennung des Berylliums von den Erden der Cergruppe.

Man verwandelt die Oxyde in Sulfate, welche man in möglichst wenig Wasser löst. Ist Eisen zugegen, so muss dasselbe in heisser Lösung durch Schwefelwasserstoff zu Oxydulsalz reducirt werden. Alsdann fügt man eine gesättigte Lösung von Natriumsulfat (welches nach Gibbs dem Kaliumsalz vorzuziehen ist) hinzu und ausserdem gepulvertes Salz bis zur Sättigung der Lösung. Die Operation geschieht am besten in heisser Lösung. Das abgeschiedene Doppelsulfat des Natriums und der Cermetalle wird abfiltrirt, mit heisser gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen und danach in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der stark verdünnten Lösung werden die Cermetalle durch Ammoniumoxalat gefällt.

Das Beryllium enthaltende Filtrat wird zur Abscheidung des Berylliumhydroxyds mit Ammoniak versetzt [1]).

Die

Trennung des Berylliums von Aluminium

kann nach Havens [2]) durch Salzsäure und Aether in derselben Weise ausgeführt werden, wie die Trennung des Aluminiums und Eisens (S. 568), wie schon Hanriot [3]) gezeigt hatte. Man kann die wässerige Lösung der Chloride mit Chlorwasserstoffgas sättigen, dann das gleiche Volumen Aether zufügen und nochmals mit dem Gase sättigen. Behufs Abkühlung während der Operation hängt man die Platinschale, in welcher die Sättigung vorgenommen wird, in eine umgekehrte Glasglocke, durch deren Tubus zwei, das Kühlwasser zu- bezw. ableitende Glasröhren führen.

Die Umwandlung des gelöst bleibenden Berylliumchlorids wird am einfachsten in der Weise ausgeführt, dass man nach vorsichtigem Verjagen des Aethers und der Salzsäure, anstatt durch Ammoniak zu fällen, direct Salpetersäure zusetzt, die Lösung eindampft und das Nitrat durch vorsichtiges Glühen in Oxyd überführt.

Das Eindampfen der ätherischen salzsauren Lösung darf gerade bis zur Trockne geschehen, wobei aber ein weiter gehendes Erhitzen zu vermeiden ist, da sich sonst Berylliumchlorid verflüchtigt.

War alle Salzsäure verjagt, so kann die Umwandlung in Nitrat in Platingefässen geschehen, ohne dass diese merklich angegriffen werden.

Die Trennung des Berylliums von Aluminium durch Alkalien gelingt nach Penfold und Harper, wenn man die salzsaure Lösung der Oxyde zur Trockne verdampft, den Rückstand in möglichst wenig Wasser löst und von einer concentrirten Natronlauge (aus Natrium bereitet) nur so viel zufügt, dass der Niederschlag eben wieder gelöst wird. Verdünnt man alsdann auf ca. 800 ccm und kocht eine Stunde lang unter Ersetzung des verdampften Wassers, so scheidet sich das Berylliumhydroxyd als körniger, gut filtrirbarer Niederschlag aus. Im angesäuerten und concentrirten Filtrate fällt Ammoniak die Thonerde [4]).

Nach Zimmermann gelingt die Trennung nur, wenn reine Kalilauge (nicht Natronlauge) angewendet wird und die Verdünnung nicht zu gross ist; die Trennung ist vollständig, wenn 0,3 g der Oxyde in 300 ccm verdünnter Natronlauge enthalten sind, bei grösserer Verdünnung fällt Thonerde mit der Beryllerde nieder.

---

[1]) Crookes, Select Methods. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 15 (1898). — [3]) Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 7, 161 (1892). — [4]) Crookes, loc. cit.

Die Aufschliessung des Berylls lässt sich nach Stolba in der Weise erreichen, dass man das gepulverte Mineral mit 10- bis 15 procentiger Natronlauge (1 Thl. Natriumhydroxyd auf 2 Thle. Beryll) zum Sieden erhitzt und darauf zur Trockne verdampft. Nach dem Auslaugen der Masse zersetzt man den Rückstand unter Erwärmen mit Säure, wobei sich die Kieselsäure gallertartig abscheidet [1]).

Trennung des Berylliums von Eisen.

Schleier [2]) empfiehlt, diese Trennung durch Nitroso-β-naphtol zu bewirken und folgendermaassen zu verfahren. Man verdampft die Lösung der Sulfate oder Chloride bis auf ein kleines Volumen, versetzt mit Ammoniak, bis eben ein Niederschlag entsteht, und löst denselben vorsichtig in Salzsäure. Darauf fügt man zu der kalten Flüssigkeit ungefähr das gleiche Volumen 50 procentiger Essigsäure und, unter Umrühren, eine Lösung von Nitroso-β-naphtol in 50 procentiger Essigsäure. Nach vier bis fünf Stunden wird der Eisenniederschlag abfiltrirt und, wie S. 432 angegeben, weiter behandelt.

Nachdem man aus dem Filtrate die freie Essigsäure durch Erhitzen entfernt hat, verdünnt man, fällt das Berylliumhydroxyd durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak und filtrirt, nachdem das Ammoniak durch Erhitzen verjagt wurde. Der ausgewaschene Niederschlag wird über dem Gebläse in Oxyd verwandelt. Die Methode dürfte sich auch zur Herstellung eisenfreier Berylliumpräparate eignen.

Atkinson und Smith [3]) benutzen dieselbe Methode, fällen aber aus verdünnter Lösung der Chloride und lassen 12 Stunden stehen vor dem Filtriren.

Uran- und Cerosalze, Lanthanammoniumnitrat, Praseodym- und Neodymnitrat, Terbium- und Erbiumsalze, Wolframate und Molybdate werden durch Nitroso-β-naphtol nicht gefällt, Zirkoniumchlorid und Ceriammoniumnitrat fallen unvollständig.

Specielle Methoden.

Trennung der seltenen Erden durch fractionirte Fällung [4]).

Wegen der grossen Aehnlichkeit, welche die seltenen Erden in ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigen, gehört die Trennung der-

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1889, I, S. 297. — [2]) Chem.-Ztg. 16, 420 (1892). — [3]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 17, 688 (1895). — [4]) Vergl. Truchot, Les terres rares.

selben von einander zu den schwierigsten Operationen der analytischen Chemie, ganz abgesehen davon, dass von einzelnen Metallen noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ob dieselben Elemente oder zusammengesetzte Körper sind.

Eine glatte Trennung durch einfache oder doppelte Fällung ist in keinem Falle möglich (vergl. übrigens S. 708); die Anzahl der Operationen ist in den meisten Fällen eine sehr grosse, und nur durch umständliche Prüfung der erhaltenen Niederschläge erlangt man die Gewissheit, dass man es mit einem reinen Körper zu thun hat. Die Reinheit der erhaltenen Oxyde wird erkannt

1. durch Bestimmung des Atomgewichtes des betreffenden Metalles,
2. durch die Färbung des festen Oxydes oder seiner Lösungen,
3. durch spectroskopische Prüfung.

Letztere besteht in der Beobachtung:

a) des Funkenspectrums, welches erhalten wird, indem man den elektrischen Funken an der Oberfläche der Lösung oder der geschmolzenen Masse des Salzes erzeugt,

b) des Absorptionsspectrums, welches entsteht, wenn man zwischen den Spalt des Spectralapparates und eine leuchtende Flamme, oder ein glühendes Platindrahtgewebe, ein flaches, mit der Lösung des Salzes gefülltes Glasgefäss bringt,

c) des Spectrums, welches durch die glühende Substanz und

d) durch Phosphorescenz erhalten wird.

Die den reinen Oxyden zukommenden Färbungen sind im Nachstehenden zusammengestellt:

Erbiumoxyd rosa, Holmium- und Thuliumoxyd rosa (?), Decipium-, Philippium-, Terbiumoxyd orange, Neodymoxyd blau, Praseodymoxyd dunkelbraun, Gadoliniumoxyd weiss oder blassgelb, Samariumoxyd blassbraun (nach Crookes), alle übrigen Oxyde sind weiss.

Absorptionsspectren geben Erbium, Holmium, Dysprosium, Thulium, Neodym, Praseodym und Samarium.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzt man die Sulfate. Man verfährt in der Art, dass man eine abgewogene Menge des Oxydes in einer Platinschale in Salpetersäure löst, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und das Ganze langsam, unter Vermeidung von Verlust durch Verspritzen, zur Trockne verdampft. Nach dem Erhitzen im Luftbade zwischen 300 und 350° bis zur Gewichtsconstanz wird das gebildete Sulfat gewogen.

Die hauptsächlichsten Operationen, welche zur Trennung der Erden bisher angewandt wurden, sind folgende.

1. Bildung der Doppelsulfate des Kaliums.

2. Bildung unlöslicher Formiate (Methode von Clève).

3. Geeignetes Erhitzen der Nitrate, durch welches die einen Salze in lösliche, krystallisirbare, andere in unlösliche basische Nitrate, und wieder andere in Oxyde umgewandelt werden. Diese von Debray

angegebene Methode wird vielfach benutzt, hat aber ihre besonderen Schwierigkeiten bei der Ausführung.

4. Fractionirte Fällung der Hydroxyde durch verdünntes Ammoniak nach Lecoq de Boisbaudran.

5. Fractionirte Krystallisation der Doppelnitrate des Ammoniums aus der Lösung in verdünnter Salpetersäure (Methode von Auer von Welsbach).

6. Die Oxydmethode nach Auer von Welsbach, darin bestehend, dass man zur siedenden Lösung der Nitrate eine gewisse Menge der Oxyde fügt und dadurch die Bildung von unlöslichen basischen Nitraten bewirkt.

7. Bildung von Acetylacetonaten und Aethylsulfaten, eine von Urbain mit Erfolg zur Trennung der Yttriumgruppe benutzte Methode.

Analyse des Cerits, Trennung der Oxyde des Cers, Lanthans, Neodyms und Praseodyms.

Der Cerit ist hauptsächlich ein wasserhaltiges Cersilicat mit sehr wechselnden Mengen von Ceroxyd. Daneben kommen gewöhnlich Lanthan, Didym, Samarium, Eisen vor, sowie Spuren von Yttrium, Terbium u. s. w.

Verfahren nach Marignac zur Gewinnung der reinen Oxyde aus dem Cerit. Das fein gepulverte Mineral wird mit mässig verdünnter Schwefelsäure zu einem ziemlich dicken Brei zusammengerieben und die Mischung erhitzt. Bei eintretender Reaction erhitzt sich die Masse sehr stark und hinterbleibt, nachdem die meiste freie Schwefelsäure ausgetrieben ist, als weisses, trockenes Pulver. Nachdem man durch Erhitzen bis nicht ganz zur Rothgluth die überschüssige Schwefelsäure verjagt hat, lässt man erkalten und zerreibt den Rückstand zu Pulver. Letzteres wird in kleinen Portionen, unter Umrühren, in Eiswasser eingetragen. Wollte man die ganze Masse auf einmal in nicht abgekühltes Wasser bringen, so würden sich die wasserfreien Sulfate des Cers und Lanthans, unter starker Erhitzung, mit Wasser verbinden und eine krystallinische Kruste von wasserhaltigen Sulfaten bilden, welche nur schwer in Lösung zu bringen wäre. Verfährt man in der angegebenen Weise, so lösen sich die Sulfate unter Hinterlassung von Kieselsäure und Eisenoxyd auf; aus der abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Kochen die Sulfate von Cer, Lanthan und Didym zum grössten Theile und in ziemlich reinem Zustande ab.

Um die in Lösung gebliebene geringe Menge von Sulfaten noch zu gewinnen, sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kaliumsulfat und erhält auf diese Weise die Doppelsulfate der Erden.

Das Sulfatgemenge wird durch Lösen und Wiederfällen gereinigt und die Lösung mit Ammoniumoxalat gefällt. Aus den gewaschenen

Oxalaten erhält man durch Glühen ein Gemenge von Cer-, Lanthan-, Neodym-, Praseodymoxyd u. s. w. (vergl. S. 700).

Verfahren von Debray zur Gewinnung des Cers aus dem Cerit. Man mischt 500 g des gepulverten Minerals mit 500 ccm Wasser, fügt unter Umrühren 375 g concentrirte Schwefelsäure hinzu und verfährt, wie S. 720 angegeben, um die wasserfreien Sulfate zu erhalten. Diese werden in der beschriebenen Weise in fünf bis sechs Liter Wasser von 0° eingetragen, die Lösung nach dem Filtriren mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Kupfer, Molybdän, Wismuth etc. zu entfernen, und das Filtrat von den Sulfiden mit Oxalsäure gefällt. Die Oxalate verwandelt man durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in Nitrate.

Das trockene Gemisch der Nitrate wird mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge gepulvertem Kaliumnitrat vermischt und das Ganze so lange bis eben über die Schmelztemperatur des Salpeters (330 bis 350°) erhitzt, bis keine salpetrigen Gase mehr entweichen.

Hierdurch wird nur das Ceriumnitrat unter Bildung von Cerdioxyd, CeO_2, zerlegt; dasselbe bleibt beim Behandeln der abgekühlten Schmelze mit salpetersäurehaltigem Wasser zurück, während Kaliumnitrat und die Nitrate von Lanthan, Neo- und Praseodym, unter Umwandlung der basischen Salze in neutrale, in Lösung (A) gehen.

Zur Reinigung des Ceroxyds wird die ganze Operation mit dem erhaltenen Dioxyd wiederholt: man löst in Schwefelsäure (1 : 1), reducirt die Lösung durch schweflige Säure, fällt mit Oxalsäure, verwandelt das Oxalat wie vorhin in Nitrat, schmelzt dasselbe in dem angegebenen Verhältnisse mit Salpeter und löst in Wasser. Der Rückstand ist reines Cerdioxyd.

Die vorhin erhaltene Lösung (A), welche noch Spuren von Cerium enthält, wird zur Entfernung der letzteren zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 350° geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen. Die das Lanthan- und Didymnitrat neben Kaliumnitrat enthaltende, von Cerdioxyd befreite Lösung (B) wird nach der S. 723 beschriebenen Methode weiter behandelt.

Crookes [1]) empfiehlt zur Trennung von Cer, Lanthan, Didym und Samarium folgendes Verfahren.

Man kocht die trockenen Oxalate mit starker Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft zur Trockne, schmelzt unter Umrühren bei der niedrigsten Temperatur (250 bis 300°), bei welcher salpetrige Gase entwickelt werden, digerirt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und wäscht aus.

Der blassgelbe Rückstand besteht aus Ceroxyd und basischem Cernitrat nebst wenig Didym; das Filtrat enthält Lanthan, Didym und Samarium (und wenig Cer).

Der das Cer enthaltende Rückstand wird von dem beigemengten

[1]) Select Methods.

Didym, dessen Gegenwart an der braunen Farbe der Masse und am Absorptionsspectrum der Lösung zu erkennen ist, durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure und Schmelzen, wie oben, befreit.

Um aus dem Filtrate das Cer zu entfernen, muss der nach dem Verdampfen erhaltene Rückstand wiederholt, wie oben beschrieben, geschmolzen werden; schliesslich entfernt man die letzten Spuren Cer durch Schmelzen der Masse mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von Kaliumnitrat bei einer eben zur Zersetzung genügenden Temperatur.

Die Trennung von Lanthan, Didym und Samarium von einander ist eine sehr mühsame Arbeit, und die Ausbeute an diesen Erden in einigermaassen reinem Zustande ist im Verhältniss zum angewandten Material gering. Man neutralisirt die Lösung der Nitrate vollständig und verdünnt dieselbe in der Art, dass etwa 1 Proc. der Oxyde darin enthalten ist. Alsdann versetzt man die in grossen Gefässen befindliche Lösung mit einer sehr verdünnten Ammoniaklösung (ca. 0,1 g NH_3 in 500 ccm Wasser), so dass man drei fractionirte Fällungen von Hydroxyden bildet, von welchen die erste reich an Samarium ist und viel Didym enthält, während sich in der zweiten hauptsächlich Didym (nebst etwas Lanthan und Samarium), und in der dritten fast alles Lanthan (nebst Didym) befindet. Diese Niederschläge werden jeder für sich 50- bis 100 mal durch fractionirte Fällung weiter verarbeitet, der erste auf Samarium, der zweite auf Didym und der letzte auf Lanthan.

Die Trennung der letzten Spuren Didym von Samarium in der ersten Portion kann nur auf diese Weise durch fractionirte Fällung erzielt werden, eine mühsame Operation, von welcher Crookes meint, dass wenige Chemiker an dieselbe heranzugehen sich entschliessen.

Die zweite, didymhaltige Portion wird von den geringen Beimengungen von Samarium und Lanthan, in der oben für Cerium beschriebenen Weise, durch Schmelzen mit Kaliumnitrat gereinigt, wodurch Samarium eliminirt wird.

Um das Lanthan zu entfernen, löst man das Oxalat in warmer, concentrirter Salpetersäure und lässt abkühlen; hierbei scheidet sich Didymoxalat fast frei von Lanthan aus, so dass nach wiederholter Behandlung die letzten Spuren Lanthan in Lösung bleiben.

Die dritte, lanthanreiche Fällung kann von der geringen Menge des beigemengten Didyms nur durch fortgesetzte fractionirte Fällung getrennt werden. Das schliesslich erhaltene Lanthanoxyd muss rein weiss sein; eine gelbliche Färbung deutet auf noch vorhandenes Didym hin.

Zur Abscheidung der geringen Mengen von Oxyden der Yttriumgruppe, welche die Erden des Cerits begleiten, stellt man eine Lösung der Sulfate her und versetzt dieselbe kalt mit so viel fein gepulvertem Kaliumsulfat, dass nach vollständiger Sättigung noch ein Theil ungelöst bleibt. Man lässt unter häufigem Umrühren einige Tage stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat aus. Das Filtrat enthält die Yttererden.

Der unlösliche, aus den Doppelsulfaten des Kaliums, Ceriums, Didyms etc. bestehende Rückstand wird mit Natronlauge gekocht, filtrirt, gewaschen und in Salpetersäure gelöst; die Lösung wird mit Oxalsäure gefällt und der Oxalatniederschlag durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Trennung von Lanthan und Didym (Praseodym und Neodym)

nach Auer v. Welsbach [1]).

Das Verfahren beruht darauf, dass das Doppelsalz von Lanthannitrat mit Ammoniumnitrat in verdünnter Salpetersäure viel weniger löslich ist, als das entsprechende Didymdoppelsalz.

Man geht von der S. 721 erhaltenen Lösung (B) der Nitrate aus und nimmt eine genügende Menge derselben in Arbeit. Man versetzt die Lösung, ihrem Gehalt an Erden entsprechend, mit so viel Ammoniumnitrat, als zur Bildung der Doppelsalze nach der allgemeinen Formel $M_2(NO_3)_6 . 4 NH_4NO_3 + 8 H_2O$ nöthig ist, und fügt ein Zehntel des Gewichtes der Salze an Salpetersäure hinzu.

Nunmehr verdampft man die Lösung, bis sich auf der angeblasenen Oberfläche derselben kleine Krystalle auszuscheiden beginnen. Um die Krystallisation zu verlangsamen und aus gut ausgebildeten Krystallen bestehende Drusen zu erhalten, fügt man eine kleine Menge Wasser zur Lösung und überlässt dieselbe 24 Stunden lang der Ruhe. Danach wird die Mutterlauge vom Lanthandoppelsalz abgegossen; man lässt die Krystalle auf einem Trichter abtropfen und wäscht dieselben mit etwas concentrirter Salpetersäure. Die Mutterlauge, mit welcher man die Waschflüssigkeiten vereinigt, liefert durch Eindampfen und analoge Behandlung noch eine zweite, dritte u. s. w. Krystallisation. Es ist zweckmässig, in die fast erkaltete Lösung Kryställchen einer früheren oder späteren fast gleichwerthigen Fraction einzuwerfen, um der starken Uebersättigung, welche namentlich bei, an Didym reichen Fractionen eintreten kann, vorzubeugen. Man wiederholt das Eindampfen der jeweilig restirenden Mutterlauge etwa sechs- bis achtmal und erhält so sechs bis acht Fractionen, welche die erste Reihe bilden. Die ersten enthalten fast alles Lanthan, die letzten fast alles Didym. Die erste Fraction ist blass rosafarben, die späteren sind immer intensiver gefärbt.

Die Absorptionsspectren (von Didym herrührend) zeigen noch keine nennenswerthe Veränderung.

Man krystallisirt nun aus der Mitte aus, giebt die erste Fraction zur ersten der früheren Reihe und fährt so fort, Producte gleichen Gehaltes vereinigend. So entwickelt sich eine Zwischenreihe. Dann

---

[1]) Monatsh. f. Chemie 6, 477 (1886).

beginnt man mit dem Umkrystallisiren der vereinigten Fractionen, und zwar krystallisirt man aus der Mutterlauge der ersten die zweite, und so fort.

Die ersten Antheile werden nach wenigen Reihen wasserhell, sie bestehen somit gänzlich aus dem Lanthandoppelsalz und werden bei Seite gestellt. Die letzten Krystallisationen enthalten kein Lanthan mehr (jedoch noch Elemente der Yttergruppe).

Trennung des Praseo- und Neodidyms.

Schon während der nächsten Reihen beginnen sich die ersten Antheile der Lanthanfraction, infolge der beginnenden Scheidung des Praseodyms von Neodym, gelblichgrün zu färben, während die hinteren Fractionen etwas blässer werden. Man vereinigt diese letzten Antheile immer wieder und wieder, bis zuletzt eine kleine Menge erhalten wird, die das Krystallisationsvermögen verloren hat. Die beginnende Spaltung der Didymcomponenten giebt sich schon von der fünften Reihe ab im Absorptionsspectrum zu erkennen, indem die vorderen und hinteren Fractionen Absorptionsspectren zeigen, welche unter sich und von dem des alten Didyms verschieden sind. Auch sind die Salze der ersteren schmutzig gelbgrün, die der letzteren schön rosafarben.

Von jetzt ab wird aber die Trennung sehr mühsam. Je mehr man sich der 15. Reihe nähert, desto geringer wird die Menge der reinen Lanthanfractionen, da fast die Gesammtmenge des im Rohmaterial enthaltenen Lanthans gewonnen ist.

Die Grünfärbung der ersten auf die Lanthanfractionen folgenden Fractionen dieser Reihen wird immer intensiver und reiner, es wird immer schwerer, farblose Producte daraus zu gewinnen.

Der eine Theil der Absorptionsstreifen in den ersten Fractionen der letzten Reihe des Didyms ist fast ganz verschwunden. Die mittleren Fractionen sind mischfarbig, die Lösungen zeigen einen Stich ins Röthlichgelbe. Die Krystallisationen dieser Reihen werden noch immer mit concentrirter Salpetersäure ein wenig gewaschen.

Das Fractioniren am Ende dieser Reihen hat den Zweck, die nicht mehr deutlich krystallisirbaren Antheile anzureichern. Durch Absaugen der fast syrupdicken Mutterlauge mit der Pumpe lässt sich nach vielen Reihen eine nicht unbeträchtliche Menge gewinnen.

Die letzten krystallinischen Ausscheidungen können mit Salpetersäure nicht mehr gewaschen werden, da sie darin löslich und stark hygroskopisch sind. Die Absorptionsstreifen der vorderen Fractionen der Reihe sind fast verschwunden, und es erscheinen die Bänder des Samariums und Decipiums. Diese Fractionen enthalten auch die übrigen Yttererden.

Nach der 15. Reihe stellt man die mittleren Fractionen bei Seite und vereinigt mit ihnen spätere Fractionen von ähnlicher Zusammen-

setzung. Dieselben sind sehr löslich in verdünnter Salpetersäure, krystallisiren schön, sind prachtvoll rosenroth gefärbt und wären nach früherer Ansicht reines Didymsalz.

Die weitere Trennung der Anfangsglieder der Reihen wird bis zur 20. Reihe fortgesetzt, wobei die fast farblosen Producte zurückgestellt werden. Die ersten Fractionen sind lauchgrün und zeigen ein sehr intensives Absorptionsspectrum im Blau und Violett. Eine später folgende Fraction ist gelbgrün mit schwachem Absorptionsstreifen im Grün, während die anderen Streifen im Blau und Violett noch intensiver werden. Das aus der grünen Fraction dargestellte Oxyd ist schwarzbraun, es ist das Oxyd des Praseodyms.

Zur Isolirung des Neodymoxyds wird das Fractioniren der nach der 15. Reihe erhaltenen Krystallisationen fortgesetzt und das Product zunächst von den Yttererden befreit. Hierzu fällt man die Lösung mit Oxalsäure und glüht die Oxalate in der Platinschale. Mässig geglüht, erhält man ein schmutziggelbes, heftig geglüht, ein grauweisses Oxyd. Die salpetersaure Lösung derselben ist rein rosafarben. Man scheidet die Yttererden nach dem S. 729 angegebenen Oxydverfahren ab und erhält nach dreimaliger Operation eine von Yttererden freie Mutterlauge.

Aus diesen Fractionen muss man eine Reihe bilden, um namentlich die in der letzten Fällung enthaltenen beträchtlichen Mengen von Neodym zurückzugewinnen. Das so gewonnene Präparat zeigt nur noch schwach die Absorptionsstreifen des Samariums und fast unverändert die für das Neodym charakteristischen Streifen im Gelb und Grün.

Da von nun an mit Ammoniumnitrat keine krystallisirbaren Producte erhalten werden, so muss die weitere Fractionirung mit Natrium- oder Natriumammoniumdoppelsalzen bewirkt werden. Man erhält kleiner, aber schön krystallisirte, prachtvoll amethystroth gefärbte Producte, welche sich auch wieder mit Salpetersäure waschen lassen.

Nach zahlreichen neuen, reihenweise ausgeführten Fractionen erhält man ein reines Präparat. Um die Rückstände behufs weiterer Verarbeitung wieder krystallisirbar zu machen, setzt man denselben ein Drittel reines Lanthansalz zu, wodurch man mittelst fortgesetzter Fractionirung noch eine beträchtliche Menge reines Neodym gewinnt.

Die Absorptionsspectren des Neo- und Praseodyms sind in Fig. 67 (a. f. S.) dargestellt.

Verfahren von Mosander, zur Trennung des Lanthans und Didyms. Diese Methode beruht auf der ungleichen Löslichkeit der Sulfate bei verschiedenen Temperaturen. Bei 5 bis 6° sind beide Sulfate leicht löslich, das Lanthansulfat fällt aber schon unterhalb 50° aus concentrirter Lösung aus, während das Didymsulfat fast ganz gelöst bleibt und erst bei höherer Temperatur ausgeschieden wird.

Man verwandelt das Gemenge der beiden Oxyde in Sulfate, glüht bei dunkler Rothgluth und trägt die fein gepulverten Sulfate in Wasser

von 0⁰ (s. S. 720). Erwärmt man nun die filtrirte Lösung einige Stunden auf 30 bis 35⁰, so scheidet sich das Lanthansulfat in kleinen, farblosen Krystallen ab, während Didymsulfat gelöst bleibt. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden mit etwas Wasser ab-

Fig. 67.

a) Absorptionsspectrum des Didymnitrats in Lösung.

b) Absorptionsspectrum des Praseodymnitrats in concentrirter Lösung.

c) Absorptionsspectrum des Neodymnitrats in concentrirter Lösung.

d) Absorptionsspectrum des Praseodymnitrats in verdünnter Lösung.

e) Absorptionsspectrum des Neodymnitrats in verdünnter Lösung.

gewaschen, geglüht und der Rückstand von wasserfreiem Sulfat derselben Behandlung unterworfen. Die Operation muss so lange wiederholt werden, bis die Mutterlauge nach dem Verdampfen einen völlig ungefärbten Rückstand hinterlässt.

Da bei jeder Fractionirung ein Theil des Lanthans in der Mutterlauge gelöst bleibt, so muss man, um eine einigermaassen lohnende Ausbeute zu erhalten, eine grosse Menge der Oxyde in Arbeit nehmen.

Nachdem man auf diese Weise den grössten Theil des Lanthans rein abgeschieden hat, verdampft man die das gesammte Didym und einen Theil Lanthan enthaltende Mutterlauge bei 40 bis 50°. Dabei scheiden sich grosse, lebhaft roth gefärbte Krystalle von Didymsulfat aus, welche mit kleinen, blass rosafarbigen Krystallen vermengt sind. Man trennt die Krystalle durch Auslesen und wiederholt die Krystallisation mehrmals, bis das Verhältniss der beiden Sulfate derart geworden ist, dass sich durch Krystallisiren keine weitere Trennung erreichen lässt.

Alsdann fällt man die heisse Lösung durch Natriumcarbonat, verwandelt die Carbonate durch Glühen in Oxyde und digerirt dieselben längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit einer grossen Menge von Wasser, dem man weniger Salpetersäure zugesetzt hat, als zur vollständigen Lösung der Oxyde erforderlich wäre. Hierdurch entsteht eine schwach gefärbte lanthanreiche Lösung, während der Rückstand beim Auflösen eine mehr gefärbte, an Didym reiche Lösung giebt.

Man kann die beiden Oxyde auch durch fractionirte Fällung mit Ammoniak oder durch fractionirte Krystallisation als Oxalate trennen. Nach Marignac ist es sogar vortheilhaft, ehe man die Trennung beginnt, eine vorläufige unvollständige Scheidung in der Weise zu bewirken, dass man die Oxyde in einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure auflöst, und in dieser Lösung durch Zusatz von Oxalsäure mehrere getrennte Fällungen zu erzeugen, von welchen die ersten reicher an Didym sind als die späteren.

Es ist zu bemerken, dass das vorhin beschriebene Verfahren zur Isolirung des „alten“ Didyms führt.

Methode von Schützenberger zur Trennung von Cer, Lanthan und Didym[1]). Die Zersetzung des Cerits und die Behandlung der Lösung ist dieselbe, wie S. 721 beschrieben, bis zum Abfiltriren der Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe.

Das Filtrat wird auf dem siedenden Wasserbade verdampft, wobei sich rosenrothe Krystallkrusten von Cer-, Lanthan- und Didymsulfat abscheiden, welche, zur weiteren Reinigung, zunächst von der eisenhaltigen Mutterlauge getrennt und durch Erhitzen entwässert werden. Nachdem man den Rückstand in kaltem Wasser (S. 720) gelöst hat, erhält man durch Verdampfen, wie vorhin, eine reinere Krystallabscheidung. Das so erhaltene Sulfatgemenge wird in Wasser gelöst und die Erden durch Zusatz von Ammoniumoxalat in Oxalate verwandelt. Letztere löst man, nach dem Waschen und Trocknen, in heisser, concentrirter Salpetersäure und erhitzt so lange, bis alle Oxalsäure zerstört ist.

Nachdem man die Lösung der Nitrate zur Trockne gedampft hat, mengt man den Rückstand mit 8 Thln. Kaliumnitrat und schmelzt zwischen 310° und 325°, bis keine salpetrigen Gase mehr auftreten.

[1]) Compt. rend. **120**, 663, 962, 1143 (1895); **124**, 481 (1897).

Das gelbe Cerdioxyd wird zuerst mit heissem Wasser, schliesslich, um trübes Durchlaufen zu vermeiden, mit Ammoniumnitratlösung gewaschen und nach dem Glühen wieder der Reihe nach in Sulfat, Oxalat und Nitrat verwandelt. Durch nochmaliges Schmelzen mit Salpeter und Weiterbehandlung wie oben wird das beim ersten Schmelzprocess noch beigemengte Didym entfernt und ein Cerdioxyd erhalten, welches kein Absorptionsspectrum mehr zeigt.

Die vom Cerdioxyd getrennte Lösung wird zur Trockne verdampft und auf 350° bis 360° bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung wieder verdampft und der Rückstand bei noch höherer Temperatur wie vorhin geschmolzen. Bei diesen fractionirten Schmelzungen scheidet sich das Didym zuerst ab und die geschmolzene Masse verliert mehr und mehr ihre Rosafarbe.

Das von Debray (S. 721) zur Trennung des Cers angegebene Verfahren dient also hier zur Abscheidung des Didyms.

Nach der achten Behandlung ist die Schmelze farblos, so dass das bei der vorhergehenden Schmelzung unzersetzt gebliebene Nitrat also didymfreies Lanthansalz ist.

Von der grossen Anzahl Verfahren, welche zur Trennung von Cer, Lanthan und Didym aufgestellt wurden, sind im Nachfolgenden einige weitere erwähnt, insofern sie sich auf alleinige Abscheidung des Cers beziehen.

Berzelius löst das Gemenge der drei Oxyde in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, glüht den Rückstand und nimmt ihn mit 1 proc. Salpetersäure auf, worin die Oxyde des Lanthans und Didyms löslich sind. Die Gegenwart von Schwefelsäure muss dabei vermieden werden.

Bunsen glüht die Oxalate der drei Erden, mit der Hälfte ihres Gewichtes von Magnesiumcarbonat gemengt, bei schwacher Rothgluth bis zur vollständigen Zerstörung der Oxalsäure. Der Glührückstand wird in heisser Salpetersäure gelöst und der Säureüberschuss verjagt. Man löst die krystallinische Masse in Wasser und giesst die Lösung in heisses, mit etwas Schwefelsäure versetztes Wasser, wodurch basisches Cersulfat abgeschieden wird.

Mosander verfährt in der Weise, dass er die durch Kalilauge gefällten, gewaschenen und noch feuchten Hydroxyde in concentrirter Kalilauge vertheilt, und unter beständigem Umrühren Chlor bis zur Sättigung einleitet. Das Cersesquioxyd verwandelt sich dabei in Dioxyd, welches man 24 Stunden lang mit Chlorwasser digerirt. Nach vollständigem Auswaschen erhält man das Dioxyd frei von Lanthan und Didym. Man kann auch das Dioxyd noch feucht in Salzsäure lösen, die Lösung mit Ammoniumoxalat fällen und das Oxalat glühen.

Aus der vom Cer abfiltrirten Lösung können Lanthan und Didym durch Ammoniumoxalat gefällt werden.

Nach Brauner wird das Oxydgemenge in mässig concentrirter Salpetersäure gelöst, der Säureüberschuss verjagt und die syrupdicke Flüssigkeit in viel heisses Wasser gegossen. Nachdem man das basische Cernitrat mit heissem, schwach salpetersaurem Wasser gewaschen hat, löst man es wieder in Salpetersäure, concentrirt, giesst wieder in heisses Wasser und erhält nach elfmaligem Wiederholen dieser Behandlung reines basisches Cernitrat, welches durch Glühen in Oxyd verwandelt wird.

Popp neutralisirt die Chloridlösung, verdünnt stark mit Wasser und behandelt dieselbe mit einem Gemisch von Natriumacetat und -hypochlorit. Die Flüssigkeit muss während der Operation neutral erhalten werden. Das Cer scheidet sich als Dioxyd ab.

Verarbeitung des Gadolinits.

Der Gadolinit ist hauptsächlich ein Yttriumsilicat mit wechselnden Mengen von Beryllium, Cer, Lanthan, Didym, Thorium und den übrigen Metallen der Ytter- und Erbiumgruppe. Er enthält ausserdem geringe Mengen von Eisen, Kalk und Magnesia. Dieses Mineral dient vorzugsweise zur Gewinnung der Metalle der Yttergruppe.

Man zersetzt die fein gepulverte Substanz durch ein Gemisch von Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, verdampft zur Trockne und nimmt den Rückstand mit angesäuertem Wasser auf. Die filtrirte Lösung wird mit Kaliumcarbonat neutralisirt und alsdann mit Kaliumsulfat gesättigt. (Vergl. S. 734.)

Die hierbei sich abscheidenden Doppelsulfate von Cer, Lanthan und Didym werden durch Filtration getrennt und die in Lösung gebliebenen Oxyde (Yttrium etc.) durch Oxalsäure in der Wärme gefällt.

Durch Glühen des Oxalatniederschlages erhält man die Yttererden fast frei von den Oxyden der Cergruppe. Die Trennung der Yttererden beruht auf der ungleichen Basicität der verschiedenen Oxyde und auf dem ungleichen Verhalten der Nitrate in mässiger Glühhitze, wobei, je nach der Dauer des Glühens und der angewandten Temperatur, lösliche oder unlösliche basische Nitrate erhalten werden.

Trennung des Yttriums und Erbiums
nach Auer von Welsbach.

Wenn man die geschmolzenen Nitrate so stark erhitzt, dass sich Stickstoffoxyde entwickeln, und man behandelt die Schmelze mit kochendem Wasser, so erhält man beim Abkühlen der Lösung eine krystallinische Abscheidung von basischen Nitraten, welche reicher an Erbium ist als die Mutterlauge. Durch Verdampfen der letzteren, Glühen des Rückstandes, wie vorhin beschrieben, und Behandeln mit Wasser gewinnt man eine neue Menge von an Erbium reichen,

basischen Nitraten. Diese Behandlung wird wiederholt, bis man farblose Krystalle erhält. Danach werden die verschiedenen Fractionen vereinigt und derselben Behandlung von neuem unterworfen.

Zur Erzielung der grösstmöglichen Ausbeute muss die Operation wohl 100 mal wiederholt werden. Die Hauptschwierigkeit dabei besteht darin, beim Schmelzen der Nitrate das erste Auftreten der Gasblasen zu erkennen, weil durch Ueberhitzen leicht überbasische Verbindungen gebildet werden, die sich noch langsamer trennen lassen, und infolge ihrer Löslichkeit in Salpetersäure, von den mit ausgeschiedenen Spuren basischer Cerverbindungen nicht getrennt werden können.

Um die Yttererden von den letzten Spuren von Erbium zu befreien, erhitzt man die Nitrate so weit, bis sich Oxyde abzuscheiden beginnen. Man löst in Wasser, filtrirt das Erbium ab und nimmt mit der eingedampften Lösung dieselbe Operation vor, so lange, bis die concentrirte wässerige Lösung kein Absorptionsspectrum des Erbiums mehr zeigt. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Yttererde ist gering.

Eine vollständigere Trennung der Oxyde des Gadolinits ist nach vorstehendem Verfahren nicht zu erreichen. Erhitzt man indess die geschmolzenen Nitrate über die Temperatur hinaus, welche zur Abscheidung des Erbiums erforderlich ist, so wird die Masse allmählich immer dickflüssiger und liefert beim Auflösen in kochendem Wasser überbasische Nitrate, welche reicher an Ytterbium und Scandium sind, als an Erbium.

Nach Marignac[1]) kann man durch derartiges fractionirtes Schmelzen der erbiumhaltigen basischen Nitrate schliesslich eine concentrirte Lösung erhalten, welche die Absorptionsstreifen des Erbiums nicht mehr zeigt.

Diese Methode lässt sich aber auch direct auf das Gemenge der sämmtlichen Oxyde des Gadolinits anwenden, da, wie Bunsen gezeigt hat, bei der Krystallisation der basischen Nitrate Didym und die übrigen Ceriterden sich in der Mutterlauge anhäufen. In diesem Falle verfährt man in nachstehender Weise[2]).

Man erhitzt das Gemenge der Nitrate, wie oben beschrieben, wobei das Cernitrat sich zuerst zersetzt; beim Kochen der Masse mit Wasser scheidet sich basisches Cernitrat ab, während die übrigen Erden in der Mutterlauge gelöst bleiben.

Die Mutterlauge wird abfiltrirt, eingedampft, der Rückstand in analoger Weise behandelt und die Operation, immer unter Erhitzen der Schmelze bis zur teigigen Masse, nochmals wiederholt, wobei die Mutterlauge immer ärmer an Cer und reicher an den übrigen Cermetallen wird.

---

[1]) Compt. rend. 87, 578 (1878). — [2]) Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1430 (1880).

Eine solche Reihe von Fractionirungen bildet die Hauptreihe. Die verschiedenen Fractionen werden vereinigt und in derselben Weise weiter fractionirt. Nach sieben solcher Hauptreihen enthält die Hauptlösung kein Didym mehr.

Die Reihen von 8 bis 30 enthalten fast die ganze Menge an Yttererden, die durch Absorptionsbänder ausgezeichnet sind.

Nach 68 Reihen zeigt die syrupförmige Nitratlösung keine Absorptionsstreifen mehr. Der Rückstand enthält nur mehr Ytterbium und Scandium.

Um einen Theil des Ytterbiums und Scandiums zu erhalten, hat Auer die Lösung ungefähr 500 mal verdampfen und den Rückstand schmelzen müssen.

Methode von Auer zur Trennung des Yttriums und Erbiums. [Oxydmethode[1]).]

Diese Methode beruht auf folgender Reaction. Fügt man zu der kochenden Lösung der Nitrate der Yttrium- und Erbiumoxyde eine gewisse Menge der aufgeschlämmten Oxyde, so erhält man beim Erkalten einen reichlichen Niederschlag von yttriumhaltigem, basischem Erbiumnitrat.

Die Methode kann auf das Gemenge der sämmtlichen, im Gadolinit enthaltenen Erden, welche durch Glühen der Oxyde erhalten wurden, angewendet werden und wird folgendermaassen ausgeführt.

Man mengt einen Theil der Oxyde mit Wasser zu einem Brei an, setzt Salpetersäure hinzu und schüttelt um, wobei in der Regel ein Aufbrausen, infolge eines Carbonatgehaltes, entsteht. Alsdann fügt man eine neue Menge des Oxydbreies, darauf wieder Salpetersäure hinzu und so fort, bis die ganze Menge der Oxyde eingetragen ist. Nach jedesmaligem Zusatz muss umgeschüttelt werden. Sind in der schliesslich kochend heiss gewordenen syrupartigen Flüssigkeit überschüssige Oxyde in reichlicher Menge vertheilt, so beginnt das Gemenge nach kurzer Zeit breiartig zu werden und die ursprünglich gelbe Farbe wird grauröthlich.

Man versetzt die Masse, in welcher der grösste Theil des Erbiums und ein grosser Theil des Yttriums als basisches Nitrat enthalten sind, successive, unter gutem Umrühren, mit so viel concentrirter Salpetersäure, als eben nöthig ist, damit die Farbe in eine röthliche übergeht. Hierdurch werden überschüssige Oxyde, Carbonate, basische Cerverbindungen und Spuren von Eisen gelöst, und es setzt sich nun ein mächtiger rosafarbener Niederschlag, auf den die schwach salpetersaure Lösung ohne jeden Einfluss ist, ab. Nach einiger Zeit bildet derselbe eine compacte Masse, von welcher sich die Mutterlauge leicht fast ganz abgiessen lässt.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 4, 634 (1883).

Man setzt nun Alkohol zu dem Rückstand, in welchem sich die Nitrate leicht, die basischen Nitrate nicht lösen, rührt auf, bringt auf das Saugfilter und wäscht mit Alkohol aus. Von den grösseren Concretionen, die, wenn das Verfahren nicht ganz gut angewendet wurde, in der Krystallmasse vertheilt sein können, und die durch das Zusammenballen von Oxyden und nachherige theilweise Umwandlung in basische Salze erhärtet sind, muss das basische Erbium-Yttriumnitrat vor seiner Lösung getrennt werden. Es geschieht dies am besten durch Abschlämmen mit Alkohol.

Es ist unbedingt nothwendig, genau nach diesen Angaben die Operationen zu leiten, da sonst zweifelsohne der Process ohne besonderen Erfolg verläuft. Auch ist es vortheilhaft, nach dieser ersten, reichlichsten Abscheidung der Erden der Yttergruppe die gewonnene Mutterlauge vom Cer zu befreien.

Erhitzt man die in einer Platinschale befindlichen Nitrate so lange, bis die entstandene Trübung keine weitere Zunahme erkennen lässt, lässt dann unter Umschwenken und Eintauchen in kaltes Wasser rasch erkalten, übergiesst mit kochendem Wasser, kocht endlich, bis die grösseren Theile gelöst sind, so ist fast die Gesammtmenge als unlöslicher Niederschlag in der Flüssigkeit enthalten. Derselbe enthält auch die ganz kleine Menge von Eisen als basische Verbindung, die den Erden selbst durch wiederholte Fällung mit Oxalsäure aus saurer Lösung nicht entzogen werden kann.

Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag darf keine kleinen nadelförmigen Kryställchen enthalten; wenn dies der Fall ist, hat man das Erhitzen zu lange fortgesetzt.

Zur weiteren Abscheidung der Yttererden wird nun die ziemlich concentrirte Lösung in der Platinschale bis zum Kochen erhitzt, dann die Flamme weggenommen, der in der Achatreibschale gut verriebene, nicht zu dickflüssige Brei wird eingegossen und sofort lebhaft umgerührt. Hat die von den Oxyden gelb gefärbte Flüssigkeit ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen, so ist die Reaction zu Ende. Die weitere Behandlung des Niederschlages erfolgt nach dem bereits Gesagten.

In gedachter Art verläuft der Process, wenn etwa der zehnte Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Nitrate in Form der Oxyde zugesetzt wurde. Man kann aber auch zwei-, ja dreimal so viel nehmen, nur hat man in betreff des Erhitzens eine kleine Modification anzuwenden.

Nach dem Zusetzen der Oxyde wird die Flüssigkeit nicht mehr klar und man muss, nachdem die Gelbfärbung wieder in die röthliche übergegangen ist, die Reaction durch kurzes Aufkochen unterstützen. In keinem Falle jedoch darf das Zugeben zur *kochenden* Flüssigkeit stattfinden, sonst setzen sich die Oxyde am Boden der Schale fest und entziehen sich der Einwirkung. Die Herstellung der Oxyde findet in gewöhnlicher Weise durch Fällen mit Oxalsäure und Glühen der Oxalate in einer Platinschale statt.

Nach fünf bis höchstens sechs Operationen sind die Yttererden so gut wie vollständig der Mutterlauge entzogen. Die Scheidung von Didym etc. ist dabei so vollständig, dass die concentrirte Lösung der basischen Nitrate kaum mehr als eine Spur eines Didymspectrums erkennen lässt.

Die so erhaltenen Fractionen sind von einander verschieden. Die zuerst gewonnenen sind schwach rosafarben, sie enthalten die Hauptmenge von Erbium, Ytterbium und Scandium; die zuletzt erhaltenen sind rein weiss und enthalten den grössten Theil des Yttriums und Terbiums.

Die Fractionen werden nicht vereinigt. Ungefähr die Hälfte der ersten Fraction wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und successive die andere Hälfte aus der gewogenen Lösung umkrystallisirt. Man erhitzt auch hier, wie bei allen diesen Operationen, die Lösung zuerst in einer Platinschale zum Kochen, und giebt die basischen Salze dann zu. Je reicher die Lösung an Erbium ist, desto leichter löst sie bei Kochtemperatur die erbiumreichen Fällungen auf; beim Erkalten lässt sie fast die ganze Menge basischer Salze wieder fallen. Man beschleunigt die Krystallisation durch lebhaftes Umrühren. Hat man die andere Hälfte umkrystallisirt, was nach ein Paar Operationen geschehen ist, so wird der vollständig erkaltete Gesammtniederschlag, unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure, mit einem kleinen Theilchen Mutterlauge aufgerührt und auf dem Saugfilter mit Alkohol ausgewaschen. Die so gewonnene ganze Menge wird zu der Mutterlauge, welche von der in gleicher Weise zu behandelnden zweiten Fraction stammt, zugesetzt und so fort, bis die schliesslich erhaltene Lösung nur mehr schwach rosa gefärbt ist, also der Hauptmenge nach aus Yttriumnitrat besteht.

In dieser Weise fährt man fort, das Oxydverfahren anzuwenden, wobei man sich die nöthigen Oxyde aus dem Waschalkohol oder durch Glühen der basischen Salze der betreffenden Fraction darstellt, und hat schliesslich eine Reihe von Producten erhalten, deren erstes schön rosafarben, deren letztes rein weiss ist, und die kleine Menge Mutterlauge, die nun das Absorptionsspectrum des Didyms deutlich zeigt.

Die Yttererden sind nach dieser zweiten Reihe als frei von allen Körpern der Cergruppe zu betrachten.

Die Fällungen von ungefähr gleichem Gehalt werden vereinigt; man erhält so etwa sechs erbiumreiche Fractionen.

Zur weiteren Trennung wendet man zweckmässig wieder das Oxydverfahren an.

Nach vier bis fünf Reihen ist ein Unterschied im Erbiumgehalte der ersten Fractionen mit dem Auge nicht mehr zu erkennen, sie sind gleich gefärbt. Man kann alsdann das Aequivalent des ersten Präparates bestimmen und das Spectrum beobachten. Das Funkenspectrum zeigt in diesem Zustande der Reinheit der Substanz keine

Spur der Yttriumlinien mehr, aber desto glänzender die Linien des Ytterbiums und Scandiums. Das Absorptionsspectrum ist das des gewöhnlichen Erbiumspectrums. Nach weiteren vier bis fünf Reihen ist die Hauptmenge des Erbiums in eben diesem Zustande der Reinheit.

Verarbeitung des Orthits.

Das Mineral enthält neben Kieselsäure, Thonerde und Eisen erhebliche Mengen von Cer, Lanthan, Didym und Yttrium, manchmal auch von Thorium.

Nach Bettendorff[1]) behandelt man die gepulverte Substanz mit Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff etc., wie beim Cerit, S. 721, angegeben wurde. Die filtrirte Lösung fällt man mit Oxalsäure, verwandelt die Oxalate durch Glühen in Oxyde und letztere in Nitrate. Nach der Methode von Debray (Schmelzen mit Kaliumnitrat, S. 721) scheidet man das Cerium ab, wodurch gleichzeitig das Thorium getrennt wird. Danach werden die Metalle der Cergruppe von denen der Yttriumgruppe durch Kaliumsulfat getrennt, wobei Bettendorff in folgender Weise verfährt.

Man füllt verkorkbare Flaschen nicht vollständig mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumsulfat und lässt erkalten. Nachdem sich eine dicke Krystallkruste am Boden abgesetzt hat, fügt man die Nitratlösung hinzu, wobei der Kolben nicht vollständig gefüllt werden darf; danach verschliesst man und schüttelt anhaltend. Durch das Schütteln werden einige Oxyde der Ceriumgruppe gefällt, deren Kaliumdoppelsulfate sich sonst nur sehr langsam abscheiden. Die Doppelsulfate der Cergruppe scheiden sich ab, die der Yttergruppe bleiben gelöst.

Die Basen beider Gruppen werden behufs weiterer Trennung zunächst in Oxalate und diese in Nitrate verwandelt[2]).

Zur Trennung der verschiedenen Basen jeder Gruppe kann man die Methode der unvollständigen Zerlegung der Nitrate durch die Hitze benutzen (S. 721). Diese Methode erlaubt, grössere Mengen in verhältnissmässig kurzer Zeit zu verarbeiten. Um dabei Ueberhitzung und ungleichförmige Zersetzung zu vermeiden, stellt man den Platintiegel, welcher die Nitrate enthält, in einen Porcellantiegel von der Grösse, dass der Abstand der Tiegelwandungen von einander 1 bis 2 mm beträgt. Auf diese Weise gelingt es, grosse Mengen von Nitrat ohne Zersetzung zu schmelzen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 256, 159 (1890). — [2]) Nach Auer v. Welsbach [Monatsh. f. Chem. 4, 631 (1883)] kann man die unlöslichen Cerdoppelsulfate leicht in Oxalate verwandeln, wenn man sie in fein vertheilter Form mit Oxalsäure in geringem Ueberschuss versetzt und mit Wasser anhaltend kocht.

Um den Porcellantiegel auch in gesprungenem Zustande weiter benutzen zu können, umwindet man ihn mit Platindraht. Sobald sich an der Oberfläche der geschmolzenen Masse kleine Krystallblättchen von basischen Nitraten bilden, giesst man den Tiegelinhalt in eine grosse Platinschale. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in der zehnfachen Menge von Wasser, und kocht die klare Lösung, wobei sich dichte, schwere Flocken von basischem Nitrat abscheiden, welche man abfiltrirt.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand von neuem geschmolzen und so fort, bis nach einer Anzahl von Operationen der Niederschlag von basischem Nitrat im Funkenspectrum des Chlorids keine Lanthanlinien mehr giebt.

Die vereinigten, von Lanthan befreiten basischen Nitrate geben ein braunes Oxyd; sie enthalten alle Didym- und Samarerde, sowie grössere oder kleinere Mengen von Gadolin- und Terbinerde, je nachdem die Abscheidung der Yttergruppe mehr oder weniger vollständig war.

Geht man nun, zur zweiten Trennung, von den lanthanhaltigen Fractionen aus, so kann man die Methode der partiellen Zersetzung nicht mehr benutzen. Man erhält beim Erhitzen des Nitrats wohl eine klare Schmelze, aus der sich Blättchen von basischem Nitrat abscheiden, allein beim Erkalten zerfällt die an Lanthan reiche Masse unter Verstäuben zu einem äusserst feinen Pulver, so dass Verluste nicht zu vermeiden sind, und zwar tritt diese Erscheinung mit um so mehr Heftigkeit auf, je mehr Lanthan vorhanden ist.

Es ist vortheilhafter, die von Auer v. Welsbach angegebene Methode (S. 723) anzuwenden, nach welcher aus den gemischten Doppelnitraten von Lanthan und Didym zuerst das Lanthandoppelsalz auskrystallisirt. Wenn aber das Gemisch nur wenig Didym enthält, so ist es geeigneter, anstatt wie Auer aus stark salpetersaurer Lösung, aus möglichst neutraler Lösung zu krystallisiren. Da das Lanthansalz grosse Neigung hat, übersättigte wässerige Lösungen zu bilden, aus denen erst nach längerem Stehen Krystalle anschiessen, so ist es zweckmässig, die Krystallisation durch kleine Krystalle des Salzes einzuleiten, sie erfolgt dann ungemein rasch.

Man erhält schon nach wenigen, methodisch ausgeführten Krystallisationsreihen ein farbloses, durchsichtiges Lanthan-Ammoniumnitrat in grossen Krystallen. Die Krystalle, sowie ihre Lösungen, haben die Eigenthümlichkeit, dass sie, beim Tageslicht betrachtet, vollkommen farblos, bei Gas- oder Petroleumlicht dagegen ziemlich stark rosa gefärbt erscheinen. Es rührt dieses von einem, durch das Absorptionsspectrum erkennbaren Gehalt an Didym her.

Wenn nun zur weiteren Reinigung so verfahren wird, dass man durch eine Anzahl sich folgender Krystallisationen den grössten Theil des Doppelsalzes ausscheidet, die Mutterlauge dann entfernt, mit der

Lösung der Krystalle wiederum so verfährt u. s. w., dann erhält man eine Reihe von Mutterlaugen, die anfangs schwach rosaroth, dann grünlichgelb und endlich farblos werden.

Aus den letzten krystallisirt das reine Ammonium-Lanthannitrat in grossen Krystallen, die sowohl bei Tageslicht, wie bei Lampenlicht farblos erscheinen, und die keine Absorptionsstreifen mehr zeigen.

Durch diese Behandlungsweise ist, wie die spectroskopische Vergleichung der Mutterlaugen zeigt, eine Trennung des Neodyms vom Praseodym erfolgt (vergl. S. 724).

Die Erklärung für die oben erwähnte verschiedene Färbung didymhaltiger Lanthanlösungen bei verschiedener Beleuchtung, eine Erscheinung, die sich auch bei Mischungen der beiden Didymsalze zeigt, ist zu finden in der Wirkung complementärer Farben auf einander und in dem Mangel des Gaslichtes an denjenigen Strahlen, die vom Praseodym reflectirt werden.

Behandlung des Monazitsandes.

Das Material zur Darstellung der seltenen Erden bildet in neuerer Zeit vorzüglich der sogenannte Monazitsand, welcher, im Gegensatze zu den im Vorhergehenden erwähnten und anderen ähnlichen Mineralien, sehr verbreitet vorkommt, namentlich in Brasilien, den Vereinigten Staaten von Nordamerika und in Australien. Dieser Sand ist ein Gemenge der verschiedensten Mineralien, wie Quarz, Albit, Chromeisenstein, Smaragd, Magneteisenerz, Granat, Samarskit, Zirkon u. s. w. mit dem Mineral Monazit, einem Phosphat von Cer, Lanthan, Thorium neben Didym, Yttrium (Erbium), welche je nach dem Fundort in den verschiedensten Mengenverhältnissen darin vorkommen.

Verfahren von Schützenberger und Boudouard[1]).

G e w i n n u n g d e s C e r o x y d s. Der Monazitsand wird mit Schwefelsäure erhitzt, der Ueberschuss an Säure verjagt und der Rückstand mit Wasser behandelt.

Die erhaltene Lösung wird zur Abscheidung der Cergruppe mit Kaliumsulfat vermischt (S. 734), die gefällten Doppelsulfate von Kalium und den Oxyden der Cergruppe in Wasser suspendirt und mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. Die ausgewaschenen Oxyde werden durch wiederholtes Lösen und Fällen (mit Salpetersäure bezw. Ammoniak) gereinigt, darauf durch Fällung der Lösung mit Oxalsäure in Oxalate und aus letzteren in Nitrate verwandelt (vergl. die früheren Methoden).

---

[1]) Vergl. Truchot, loc. cit.

Die Nitrate schmelzt man, nach dem Verfahren von Debray (S. 721) mit Salpeter, trennt das in Wasser unlösliche Ceroxyd von den Nitraten des Kaliums, Lanthans und Didyms und wäscht es aus. Nach der Umwandlung des Ceroxyds in Sulfat fällt man die Lösung des letzteren durch Oxalsäure, verwandelt das Oxalat wieder in Nitrat und wiederholt diese Operation. Das durch Auflösen des Cerdioxyds in Schwefelsäure gebildete Cerisulfat wird durch Glühen unterhalb der beginnenden Rothgluth in Cerosulfat verwandelt:

$$2[Ce(SO_4)_2] = Ce_2(SO_4)_3 + SO_3 + O,$$

und in kaltem Wasser gelöst (S. 720).

Die Lösung erhitzt man in einer Schale auf dem Wasserbade und erhält zwischen 75° und 80° eine reichliche Krystallisation. Wenn dieselbe sich nicht mehr vermehrt, giesst man die Mutterlauge ab, entwässert die Krystalle durch Erhitzen, löst sie in Wasser und erzeugt durch Erhitzen auf dem Wasserbade eine neue Krystallisation, wie vorhin.

Das so erhaltene, gut krystallisirte, farblose Sulfat wird entwässert, in Wasser gelöst und die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von neutralem Ammoniumoxalat gefällt. Nach dem Erkalten filtrirt man das Oxalat ab.

Zur Gewinnung der Yttererden aus dem Monazitsande verfährt man wie vorhin (Erhitzen mit Schwefelsäure, Verjagen des Ueberschusses, Lösen des Sulfatrückstandes).

Beim Concentriren der Lösung der Sulfate auf dem Wasserbade scheiden sich krystallinische, rosa gefärbte Krusten ab, welche zum grössten Theil aus den Sulfaten der Cergruppe bestehen. Der in der Mutterlauge noch verbliebene Rest der Cermetalle wird durch Kaliumsulfat abgeschieden, wobei kleine Mengen von Yttererden mitfallen.

Aus der von den Cererden befreiten Lösung fällt man die Yttererden wiederholt mit Ammoniak; nach dem schliesslichen Auswaschen und Lösen derselben stellt man die Oxalate dar, welche in Nitrate verwandelt werden.

Das Gemenge der Nitrate wird zur theilweisen Zersetzung bei 310° bis 315° erhitzt. Diese Operation nimmt man in einer cylinderförmigen Platinschale mit plattem Boden vor, welche man in ein, als Bad dienendes, zum Schmelzen erhitztes Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat (zu gleichen Aequivalenten) einstellt. Beim Schmelzen entwickeln die Ytternitrate anfangs salpetrige Gase, danach verdickt sich die Masse und verwandelt sich bei 310° in ein festes Glas. Sobald die Zersetzung beendet zu sein scheint, lässt man erkalten und behandelt die Schmelze mit heissem Wasser, wodurch ein unlösliches basisches und ein lösliches neutrales Nitrat erhalten wird. Letzteres wird, nach dem Verdampfen zur Trockne, derselben Behandlung von neuem unterworfen.

Die verschiedenen Fractionen der basischen Nitrate werden, nach der Umwandlung der letzteren in Sulfate, durch fractionirte Krystallisation weiter getrennt.

Verarbeitung des Monazits
nach Drossbach[1]).

Das fein gemahlene Mineral wird, wie schon früher erwähnt, mit Schwefelsäure aufgeschlossen, und die durch Auslaugen mit kaltem Wasser erhaltene Sulfatlauge, nach dem Ausfractioniren des schwach basischen Thoriumsulfats, sofort mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure versetzt. Aus der sich erwärmenden Lösung scheiden sich schwer lösliche Sulfate des Cers, Didyms und Lanthans aus, während die Sulfate der engeren Erbiumgruppe in Lösung bleiben. Die Lösung wird theilweise mit Soda neutralisirt, wobei sich die Sulfate der Cerelemente als Doppelsulfate ausscheiden; die die Erbinelemente enthaltende Mutterlauge wird vorläufig bei Seite gestellt.

Zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym benutzt man die Reaction, nach welcher Cerohydroxyd oder eine neutral gehaltene Lösung von Ceroxyd durch Permanganat zu Cerdioxyd oxydirt wird, nach dem Schema:

$$3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2.$$

Um eine genau neutrale Flüssigkeit zu erhalten, fällt man aus einem aliquoten Theile der Lösung mittelst Ammoniak das Oxydgemenge aus, titrirt das Cer mit Permanganat und versetzt alsdann die Hauptlösung mit einem kleinen Ueberschuss von Permanganat und der berechneten Menge Alkali, wobei das Cer quantitativ ausfällt, aber gleichzeitig eine der Didymcomponenten.

Die Hauptmenge des Didyms lässt sich durch wenig verdünnte Salpetersäure ausziehen, worauf man durch stärkere Säure das Cer, unter Hinterlassung von Mangandioxyd, löst.

Durch Zusatz von Ammoniumnitrat zur Cerdioxydlösung und Eindampfen erhält man das Cer als leicht krystallisirbares Ammoniumdoppelnitrat.

Zur Trennung des Lanthans vom Didym kann das Oxydverfahren von Auer (S. 731) dienen. Auf einfachere Weise erhält man gleich gute Resultate durch Fractioniren der Nitratlösungen mittelst Natronlauge. Man fügt so lange Natronlauge hinzu, bis die über dem Niederschlage stehende Lösung frei ist von jedem Absorptionsspectrum. Die Lösung enthält alsdann die Hauptmenge des Lanthans, frei von Didym. Der Niederschlag, welcher aus Didymhydroxyd nebst etwas Lanthanhydroxyd besteht, giebt beim Digeriren mit roher Didymlauge alles Lanthan allmählich an diese ab. Diese lanthanhaltige Didymlauge wird einer späteren Partie zugesetzt.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 2452 (1896).

Aus der oben bei Seite gestellten schwefelsauren Lösung, welche die Erbinelemente enthält, fällt man die Erden zunächst mit Oxalsäure aus, wodurch dieselben von Eisen und Phosphorsäure getrennt werden. Alsdann verwandelt man die Oxalate durch Behandeln mit Kalilauge (nicht Natronlauge) in Hydroxyde, löst diese in Salpetersäure und fällt mit Magnesia. Wiederholt man diese Fällung zweimal, so enthält das Filtrat alles Yttrium, während der Niederschlag alles Ytterbium, Erbium etc. und wahrscheinlich ein neues Oxyd enthält.

Fractionirt man dieses Oxydgemenge entweder nach der ursprünglichen Auer'schen Methode oder nach dem (S. 731) angegebenen Verfahren, so lässt sich fast alles Ytterbium in den ersten Fractionen ansammeln, weil Ytterbium nach Auer v. Welsbach bei diesem Verfahren vor dem Erbium gefällt wird. Alle diese ersten Fractionen, soweit sie keine Spur eines Absorptionsspectrums zeigen, werden vereinigt.

Die schön gelbroth gefärbte erbinhaltige Lösung wird nun so lange unter allmählichem Zusatz von stark verdünnter Natronlauge gefällt, bis die überstehende Lösung kein Absorptionsspectrum mehr zeigt. Die schwefelsaure Lösung des gut gewaschenen Erbiumhydroxyds liefert beim langsamen Verdampfen das reine Sulfat in Form prachtvoll rosenrother Krystallkrusten.

Die Mutterlauge enthält wesentliche Mengen des erwähnten neuen Oxydes, worüber nähere Angaben noch fehlen.

Vollständige Analyse des Monazitsandes
nach Glaser[1]).

Die Aufschliessung des aufs feinste gepulverten Materials kann entweder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat geschehen. Beim Schmelzverfahren muss die Masse nach dem Erkalten mit so viel Schwefelsäure erhitzt werden, dass sie in kaltem Zustande sich aus dem Tiegel giessen lässt.

Das Aufschliessen mit Schwefelsäure dauert länger, hat aber den Vortheil, keine Kaliumsalze einzuführen, und ist auch zur Bestimmung der Kieselsäure stets vorzuziehen. Zu letzterem Zwecke verdampft man die schwefelsaure Lösung im Sandbade, wobei die Kieselsäure unlöslich wird, nimmt mit einer frischen Portion Säure auf und giesst die Mischung langsam in kleinen Portionen in Wasser von 0^0 (vergl. S. 720).

Die ungelöst bleibende Kieselsäure und Tantalsäure, event. nebst Spuren von Titansäure, Thor- und Zirkonerde werden abfiltrirt, geglüht und gewogen. Danach wird die Kieselsäure durch zweimaliges Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure verjagt, die Fluorverbindungen

[1]) Chem.-Ztg. 20, 614 (1896).

durch Erhitzen mit etwas Schwefelsäure in Sulfate, und letztere durch Glühen wieder in Oxyde verwandelt. Der Gewichtsverlust ergiebt die Menge der Kieselsäure.

Einen etwaigen Glührückstand behandelt man längere Zeit mit heisser Schwefelsäure oder schmelzt mit Kaliumhydrosulfat. Was hiernach unlöslich in Eiswasser verbleibt, wird als Tantalsäure in Rechnung gestellt[1]). Das Filtrat wird mit der Hauptlösung vereinigt.

Die von Kieselsäure und Tantalsäure befreite Lösung wird zuerst heiss, und danach in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei die Titansäure mit den Sulfiden etwa vorhandener Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe ausfällt. Man lässt völlig absetzen, filtrirt und neutralisirt das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat fast mit Ammoniak.

Die zum Kochen erhitzte Lösung wird mit einem grossen Ueberschuss einer heissen Lösung von Ammoniumoxalat versetzt (man rechnet auf 2 g Einwage, 100 ccm einer kalt gesättigten Lösung). Nachdem man das Ganze über Nacht hat erkalten lassen, filtrirt man und hat nun das Thorium und die Ceroxyde im Niederschlage, während Phosphorsäure, Eisen, Mangan, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Zirkonium und Calcium sich in Lösung befinden.

Zur Trennung dieser Körper fällt man die Metalloxyde zunächst durch Ammoniak als Phosphate, filtrirt, wäscht und setzt das Filtrat, welches die an Thor und Cer gebunden gewesene Phosphorsäure enthält, bei Seite.

Die Phosphate werden mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser extrahirt und diese Lösung, welche die gesammte Thonerde und den Rest der Phosphorsäure enthält, mit der vorhin bei Seite gestellten vereinigt. Man bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in aliquoten Theilen die Phosphorsäure und die Thonerde.

Den ungelösten Rückstand (Oxyde und Carbonate) löst man in Schwefelsäure, fällt mit Ammoniak, filtrirt und bestimmt im Filtrate den Kalk.

Die durch Ammoniak gefällten Hydroxyde werden in etwas warmer Salzsäure gelöst, das Filter verbrannt und ein etwa gebliebener Rückstand (Zirkonerde) wieder in Lösung gebracht.

Diese Lösung, welche also Eisen, Mangan, Beryllium, Yttrium und Zirkonium enthält, wird möglichst mit Ammoniak neutralisirt (*A*).

Man bringt jetzt in ein Becherglas eine Lösung von Ammoniumcarbonat in solcher Menge, dass dieselbe sicher mehr als hinreicht, um die Oxyde des Berylliums, Yttriums und Zirkoniums in Lösung zu

---

[1]) Die Bestimmung der Tantalsäure ist nur eine annähernde, da etwas von derselben durch das Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Lösung gebracht wird.

halten, und setzt eine zur Ueberführung des Eisens und Mangans in Sulfide genügende Menge Schwefelammonium hinzu. In der Regel dürften wenige Cubikcentimeter genügen. In diese Mischung trägt man nun die mit Ammoniak neutralisirte Lösung (*A*) ein, wobei Eisen und Mangan als Sulfide sich ausscheiden, während Beryll, Yttrium und Zirkon gelöst bleiben.

Die Sulfide von Eisen und Mangan werden abfiltrirt und auf gewöhnliche Weise getrennt und bestimmt.

Die von den Sulfiden abfiltrirte Ammoniumcarbonatlösung wird eine Stunde lang gekocht, wodurch die Erden quantitativ gefällt werden. Man löst wieder in Salzsäure (man kann auch das Ammoniumcarbonat direct durch Salzsäure zersetzen), kocht, kühlt ab und versetzt mit überschüssiger Natronlauge. Der Niederschlag enthält alle Zirkon- und Yttererde, während Beryllerde in Lösung bleibt. Die letztere wird durch einstündiges Kochen des verdünnten Filtrates unlöslich abgeschieden.

Die Hydroxyde von Zirkonerde und Yttererde werden wieder in Salzsäure gelöst, worauf durch Sättigen der erwärmten Lösung mit Kaliumsulfat beim Erkalten die Zirkonerde als unlösliches Doppelsalz abgeschieden wird.

Im Filtrate fällt Ammoniak die Yttererde.

Es bleibt nun noch die Scheidung der S. 740 als Niederschlag erhaltenen Oxalate des Thoriums und der Cergruppe übrig, wozu man in folgender Weise verfährt.

Man führt die Oxalate durch Glühen in Oxyde über, löst diese in Schwefelsäure, stumpft den grössten Theil der freien Säure durch Ammoniak ab und setzt zu der siedend heissen Lösung eine ebensolche von Ammoniumoxalat im Ueberschuss. Alsdann fügt man, nach ganz kurzer Zeit, sobald die Oxalate der Cergruppe grösstentheils gebildet sind und ehe noch eine Abkühlung eintritt, einige Cubikcentimeter einer Lösung von Ammoniumacetat hinzu. Beim Abkühlen fallen dann sämmtliche Cermetalle als Oxalate nieder, während Thorerde in Lösung bleibt.

Nach längerem Stehen, am besten über Nacht, wird filtrirt und im Filtrate die Thorerde durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden; dieselbe wird gewaschen, geglüht und gewogen.

Die Trennung des Cers von Lanthan und Didym erfolgt sehr bequem, indem man die Erden durch Kalilauge fällt und in die, die Hydroxyde in Suspension enthaltende Lauge Chlor einleitet.

Sollen noch Lanthan und Didym geschieden werden, so kann dies nach den früher angegebenen Methoden geschehen; in der Regel wird es genügen, die Summe derselben zu bestimmen.

Siehe die kritischen Bemerkungen von Hintz und Weber über diese Methode S. 750.

Mit Bezug auf die Arbeit Glaser's giebt Delafontaine[1]) die nachstehende Trennung des Thoriums vom Zirkon an. Man schmelzt das gepulverte Gemisch (Erz oder Oxyde) mit dem doppelten Gewichte von Fluorwasserstoff-Fluorkalium, $KHFl_2$, im Platintiegel, worauf das Fluorzirkon-Fluorkalium, K_2ZrFl_6, durch kochendes Wasser, welchem einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure zugefügt wurden, ausgelaugt wird, und fällt das Zirkonhydroxyd durch Ammoniak.

Zersetzt man alsdann die unlöslichen Fluoride durch Schwefelsäure und erhitzt bis nahe zur Rothgluth, so bleiben Thorium, Cerium und die anderen Erden als Sulfate zurück, während etwa vorhandene Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigt wird. Man löst die Sulfate in Wasser, fällt mit Oxalsäure und zieht das Thoroxalat durch heisse Ammoniumoxalatlösung aus.

War Titan vorhanden, so geht dasselbe, als Kaliumfluortitanat, mit dem Zirkon in Lösung und kann durch Wasserstoffsuperoxyd vom Zirkon getrennt werden.

Untersuchung der Thornitrate des Handels und Trennung von Thorerde und Ceroxyd

nach R. Fresenius und Hintz[2]).

Die Methode gründet sich auf die Fällung der Thorerde in neutraler oder schwach saurer Lösung durch Natriumthiosulfat, wobei die Ceroxyde in Lösung bleiben. Die Fällung ist indess nicht vollkommen, wie auch von Glaser[3]) hervorgehoben wird, und muss daher mehrmals in den Filtraten wiederholt werden. Da aber in den Thorpräparaten Cer nur in sehr geringer Menge vorkommt, so giebt die Methode in diesem Falle gute Resultate. Man bestimmt nur die neben Thor vorkommenden Bestandtheile, wie Cer-, Lanthan-, Didym-, Yttrium-, Zirkonoxyd, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kieselsäure, und zieht deren Summe vom Glührückstande des Präparates ab; die Differenz ist Thorerde.

Man löst 20 g des Präparates in Wasser, verdünnt auf etwa 3 Liter, versetzt mit Natriumthiosulfat und erhitzt zum Kochen.

1. Der die grösste Menge des Thors als Hydroxyd, gemengt mit Schwefel, enthaltende Niederschlag wird von der Lösung (*A*) durch Filtriren getrennt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und mit Salzsäure wieder gelöst (*B*).

Der Rückstand, welcher ausser Schwefel noch Spuren von Erden enthalten kann, wird geglüht, die Asche mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser und Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure

---

[1]) Chem. News 75, 230 (1897). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 525 (1896). — [3]) Chem.-Ztg. 20, 612 (1896).

gelöst und die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung (*B*) vereinigt, welche nun verdampft wird. Nachdem man den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht hat, verdünnt man stark mit Wasser und fällt nochmals mit Thiosulfat. Der nun als rein zu betrachtende Thorhydroxydniederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und nicht weiter verarbeitet.

2. Die beiden Filtrate, sowohl das bei der letzten Operation erhaltene als das von der ersten Thiosulfatfällung stammende Filtrat (*A*), welche alle fremden Bestandtheile, aber auch noch Thor enthalten, werden getrennt mit Ammoniak gefällt. Die vollständig gewaschenen Niederschläge werden in Salzsäure gelöst und die vereinigten Lösungen verdampft. Die Lösung des Rückstandes in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure wird nach dem Verdünnen wieder kochend mit Thiosulfat gefällt, wobei ein Filtrat (*C*) und ein geringer Niederschlag von (unreinem) Thor erhalten wird, den man auswäscht.

3. Der Niederschlag wird gelöst und durch abermalige Fällung mit Thiosulfat gereinigt. Das hierbei erhaltene Filtrat und das Filtrat (*C*) wird, jedes für sich, mit Ammoniak gefällt, worauf die Niederschläge ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und die vereinigten Lösungen aufs neue mit Thiosulfat gefällt werden. Ein, Spuren von Thor enthaltender Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat, welches nun alle fremden Bestandtheile ausser Thor enthält, wird mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung in der Wärme mit Oxalsäure gefällt.

4. Hierdurch werden alle vorhandenen Erden (Cer, Lanthan, Didym, Yttrium) als Oxalate abgeschieden.

Man wäscht sie aus und prüft spectroskopisch auf Didym, welches sich durch das Absorptionsspectrum zu erkennen giebt; auch deutet wohl schon eine schwach violette Färbung der Oxalate auf die Anwesenheit von Didym. Der Niederschlag wird geglüht und gewogen.

5. Zur Abscheidung des Cers wird der gewogene Rückstand mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen, die Lösung der Schmelze mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst. Nachdem man die Lösung mit Natriumcarbonat annähernd neutralisirt hat, fügt man Natriumacetat und etwas Essigsäure hinzu, versetzt mit Natriumhypochlorit und erhitzt zum Kochen. Hierbei fällt Cerihydroxyd nieder, welches ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und unter den vorstehenden Bedingungen nochmals mit Hypochlorit gefällt wird (bei den beiden Hypochloritfällungen wurden zwei Filtrate (*D*) und (*E*) erhalten).

6. Der so erhaltene Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak nochmals gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Derselbe ist Cerdioxyd, (CeO_2), welches in Cersesquioxyd (Ce_2O_3) umzurechnen ist.

[Zur Identificirung des Cers kann man mit dem geglühten Niederschlage folgende Reactionen anstellen; man schmelzt denselben mit Kaliumhydrosulfat, löst die gelbe Schmelze in Wasser und versetzt mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, wodurch ein hellbraunrother Niederschlag erhalten wird. Man filtrirt denselben ab, löst in Salpetersäure, verdampft und nimmt mit Wasser auf; ein Theil dieser Lösung giebt, mit Salpetersäure und etwas Bleisuperoxyd gekocht, eine gelbgefärbte Lösung, welche durch schweflige Säure und durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt wird; ein anderer Theil giebt, mit Natriumhypochlorit gekocht, einen hellgelben Niederschlag.]

7. Die bei der Fällung mit Hypochlorit erhaltenen Filtrate (*D*) und (*E*), welche noch Lanthan, Didym, Yttrium etc. enthalten, werden mit Salzsäure angesäuert, gekocht und mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Hierdurch wird ein aus den Doppelsulfaten von Kalium und Lanthan und von Kalium und Didym bestehender Niederschlag (*F*) gebildet, welcher nach längerem Stehen abfiltrirt und mit gesättigter Kaliumsulfatlösung ausgewaschen wird.

8. Das von den Doppelsulfaten getrennte Filtrat fällt man mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in Salpetersäure und fällt nochmals mit Ammoniak. Danach wird der ausgewaschene Niederschlag geglüht und gewogen. Derselbe ist nach dem bisher befolgten Analysengang Yttererde.

[Zur weiteren Bestätigung löst man den gewogenen Niederschlag in Salzsäure und versetzt mit Weinsäure und Ammoniak, wodurch sich nach kurzem Stehen ein Niederschlag bildet. Diese Reaction, sowie die Löslichkeit des Kaliumdoppelsulfats unterscheidet die Yttererde in charakteristischer Weise von den übrigen Erden.]

9. Der durch Kaliumsulfat erhaltene Niederschlag (*F*) wird, nach dem Auswaschen, in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag wieder mit Salpetersäure gelöst. Die Lösung verdampft man, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Oxalsäure. Es fällt Lanthan- und Didymoxalat, welches gewaschen, geglüht und gewogen wird. Eine quantitative Trennung dieser Erden ist für den Zweck der Analyse nicht erforderlich. Die Intensität des Absorptionsspectrums von Didym lässt übrigens erkennen, ob das Gemenge hauptsächlich aus dieser Erde oder aus Lanthanerde besteht.

Inzwischen hat man den Glührückstand des Präparates bestimmt und in Procenten berechnet. Mit Hülfe dieser Zahl und der gefundenen Gewichte ergiebt sich die Berechnung — an einem Beispiele — in folgender Weise.

Es sei gefunden worden 47,59 Proc. Glührückstand, 0,0186 g CeO_2,

0,0188 g $(LaDi)_2O_3$ und 0,0286 g Y_2O_3. Da 20 g eingewogen wurden, so sind die letzteren drei Zahlen mit 5 zu multipliciren, worauf die Summe der Producte von 47,59 abgezogen wird, was 47,26 Proc. Thorerde ergiebt. In der Aufstellung der Analyse führt man das Cer als Sesquioxyd auf; die 0,0186 g CeO_2 entsprechen 0,0177 g Ce_2O_3, so dass sich als Resultat ergiebt: 100 g Thornitrat enthalten

Thorerde	47,2600	
Ceroxyd	0,0885	(= 5 . 0,0177)
Didym-(Lanthan-)oxyd	0,0940	(= 5 . 0,0188)
Ytteroxyd	0,1430	(= 5 . 0,0286)
Differenz (Salpetersäure, Wasser und eventuell vorhandene nicht bestimmte Säuren)	52,4145	
	100,0000	

Um die procentische Zusammensetzung des feuerbeständigen Rückstandes des Präparates zu berechnen, setzt man die Summe der oben angeführten feuerbeständigen Bestandtheile gleich 100 und findet alsdann:

Thorerde	99,317
Ceroxyd	0,186
Didym-(Lanthan-)oxyd	0,197
Yttererde	0,300
	100,000

Zu bemerken ist, dass in der durch Differenz erhaltenen Zahl 47,26 für die Thorerde die nicht bestimmten feuerbeständigen Verunreinigungen, wie Kalk, Magnesia etc., deren Menge übrigens geringfügig ist, einbegriffen sind.

Fresenius und Hintz[1]) haben diesen Analysengang noch in der Weise erweitert, dass auch auf die Bestimmung von Zirkon, Eisen, Kalk, Magnesia und Kieselsäure Rücksicht genommen wird. Man verwendet zu dem Zwecke 100 g des Thornitrats, verdünnt die Lösung auf etwa 10 Liter und verfährt genau so, wie unter 1. und 2. (S. 742) beschrieben wurde.

Die Bestimmung bezw. der Nachweis des Zirkons beruht darauf, dass letzteres mit dem Thorium durch Thiosulfat gefällt wird, dass aber, nach Lösen des Niederschlages und Fällen der Lösung mit Oxalsäure nur Thorium abgeschieden wird und Zirkonium in Lösung bleibt. Die Identificirung des Zirkons siehe weiter unten.

Demzufolge benutzt man die beiden am Schluss von 1. und 2. erhaltenen Thorniederschläge zum Zirkonnachweis. Man löst sie in Salzsäure, filtrirt, verbrennt den Schwefel und behandelt den geringen Aschenrückstand, wie unter 1. angegeben ist.

---

[1]) Loc. cit., S. 534.

Die gesammte Lösung wird stark verdünnt und in der Wärme mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag von Thoroxalat wird nach zwei Tagen abfiltrirt und ausgewaschen.

Das zirkonhaltige Filtrat wird verdampft, der Rückstand zur Zerstörung der Oxalsäure geglüht und das dann noch Verbleibende in Salzsäure gelöst. Um noch beigemengtes Thorium zu entfernen, wird die schwach salzsaure Lösung nochmals mit Oxalsäure versetzt und die geringe Menge Thoroxalat mit der Hauptmenge vereinigt. Das Filtrat wird verdampft, durch schwaches Glühen des Rückstandes die Oxalsäure zerstört, der Rückstand in Salzsäure gelöst, und die Lösung zur Trockne verdampft. Der hier bleibende Rückstand wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit einigen Tropfen Flusssäure auf Thorium geprüft. (In dem speciellen, von Fresenius untersuchten Falle blieb die Lösung klar, konnte also nur Zirkon enthalten, weshalb sie auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure verdampft wurde. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand gab, mit Ammoniak versetzt, nur einen sehr geringen, zum grössten Theil aus Eisenhydroxyd bestehenden Niederschlag. Zur Nachweisung des Zirkons wurde die Lösung desselben auf einem Objectträger verdunstet, ein Tropfen Wasser und ein Tropfen einer Lösung von Kaliumhydroxalat zugefügt und nach nochmaligem Verdunsten unter dem Mikroskop die für das Zirkon-Kaliumoxalat charakteristischen Kryställchen beobachtet.)

Zur Bestimmung der Kieselsäure wird das nach der dritten Fällung mit Thiosulfat erhaltene Filtrat (*C*) (am Schluss von 2., S. 743), welches hauptsächlich die Cergruppe enthält, mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Hierbei bleibt die Kieselsäure zurück, welche abfiltrirt, geglüht und gewogen wird.

[Die Kieselsäure kann durch Schmelzen mit Natriumcarbonat, Lösen, Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne und nochmaliges Abscheiden näher geprüft werden.]

Die nach dem Abfiltriren der Kieselsäure erhaltene Lösung wird in der Wärme mit Oxalsäure gefällt. In dem Niederschlag der Oxalate wird das Cer genau so bestimmt, wie in 4., 5. und 6. (S. 743) angegeben wurde. Das Filtrat von den Oxalaten enthält das Eisen.

Nach der Abscheidung des Cers verfährt man mit dem Filtrate wie nach 7., um Lanthan und Didym als Doppelsulfate des Kaliums abzuscheiden und dadurch vom Yttrium zu trennen, während man das Yttrium im Filtrate nach 8. bestimmt.

Der Niederschlag, welcher Lanthan und Didym enthält, wird zur Bestimmung der Summe dieser Erden genau nach 9. behandelt. Es erübrigt nun noch die Bestimmung von Eisen, Kalk, Magnesia und eines Restes von Kieselsäure.

Das Eisen befindet sich in dem oben erhaltenen Filtrate der

Fällung durch Oxalsäure. Man verdampft zur Trockne, glüht, nimmt mit Salzsäure auf und fällt mit Ammoniak. Das gefällte Eisenhydroxyd wird durch Glühen in Eisenoxyd verwandelt und gewogen. Der Rückstand kann auf Uran geprüft werden.

In 2. (S. 743) werden durch getrennte Fällung mit Ammoniak zwei Filtrate erhalten, welche bei der dort beschriebenen Methode nicht verwendet und daher nicht besonders erwähnt wurden. Diese vereinigten ammoniakalischen Filtrate werden mit Salzsäure versetzt und etwas eingedampft. Der abgeschiedene Schwefel wird abfiltrirt, ausgewaschen und verbrannt. Resultirt hierbei Kieselsäure, so wird deren Gewicht zu dem S. 746 erhaltenen addirt.

Das von diesem Kieselsäurerückstand erhaltene Filtrat wird mit Ammoniumoxalat gefällt und ergiebt den Kalkgehalt. Der Rückstand ist spectroskopisch auf Strontium und Baryum zu prüfen.

In der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit wird schliesslich noch die Magnesia bestimmt.

Die Zusammenstellung der Resultate geschieht nach denselben Gesichtspunkten wie S. 745.

Ueber die Trennung und Bestimmung des Thoriums nach Dennis, mittelst stickstoffwasserstoffsauren Kaliums s. S. 708.

Hintz und Weber haben die in vorstehender Methode angewandte Trennung des Thors von Cer mittelst Natriumthiosulfat nachträglich [1]) eingehend geprüft und gefunden, dass, wenn auch die Trennung keine absolut genaue ist, indem minimale Mengen von Cer mit in den Thorniederschlag übergehen und andererseits eine sehr geringe Menge Thorerde gelöst bleibt, bei sorgfältiger Arbeit die Resultate doch allen praktischen Anforderungen genügen (vergl. S. 750).

Bestimmung der Thorerde im Thorit

nach Hintz und Weber [2]).

Dieses Mineral ist ein wasserhaltiges Thoriumsilicat mit geringen Mengen von Erden der Cergruppe, Eisen, Mangan, Calcium, Uran, Magnesium, Blei, welches, neben Monazit, das Rohmaterial zur Darstellung des käuflichen Thornitrats, und somit der Glühkörper bildet.

Man zersetzt 1 g des Minerals mit concentrirter Salzsäure, verdampft behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit 2 ccm concentrirter Salzsäure, verdünnt und filtrirt die Kieselsäure ab.

Sind Blei und Kupfer vorhanden, so fällt man dieselben im genügend verdünnten Filtrat mit Schwefelwasserstoff aus und fügt, falls der Niederschlag so gering ist, dass die Flüssigkeit nicht klar filtrirt,

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 676 (1897). — [2]) Ibid. 36, 27 (1897).

einige Tropfen Kupferchlorid hinzu, um einen grösseren, klar filtrirbaren Niederschlag zu erhalten.

Das Filtrat von der Kieselsäure bezw. vom Sulfidniederschlage nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, wird auf 200 ccm verdünnt und heiss mit Oxalsäurelösung (1 g Oxalsäure) versetzt, wodurch Thor-, Cer- und Ytteroxalat gefällt werden.

Nach zweitägigem Stehen werden die Oxalate abfiltrirt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und mit 60 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat mehrere Stunden im kochenden Wasserbade digerirt. Hierdurch geht das Thoroxalat in Lösung, welches nach dem Verdünnen auf 300 ccm und zweitägigem Stehen in der Kälte nicht wieder ausgeschieden wird (vergl. hierüber die Bemerkungen S. 750), während die Oxalate der Cererden ungelöst bleiben. Man filtrirt und wäscht mit Wasser aus, dem man, wenn nöthig, eine Spur Ammoniumoxalat zusetzt. Das Filtrat wird heiss mit 5 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,17) versetzt, wodurch das Thoriumoxalat gefällt wird [Niederschlag (*A*)].

Um dem Ceroxalatniederschlage beigemengtes Thor zu entziehen, erhitzt man denselben nochmals mit 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat längere Zeit, verdünnt auf 100 ccm und verfährt wie bei der ersten Operation. Das hierbei erhaltene Filtrat wird mit etwa 1,7 ccm concentrirter Salzsäure versetzt; entsteht hierdurch eine wägbare Fällung von Thor, (*B*), so behandelt man das Ceroxalat zum dritten und eventuell zum vierten Male mit Ammoniumoxalat.

Die Thoroxalatniederschläge (*A*), (*B*) etc. lässt man zwei Tage lang absitzen, filtrirt und wäscht sie mit ganz verdünnter Salzsäure aus. Der gesammte Niederschlag wird geglüht und gewogen (*C*).

Die so erhaltene Thorerde enthält aber noch immer eine gewisse Menge fremder Erden, weil die Oxalate der Cer- und Yttererden in Ammoniumoxalat auch nach dem Verdünnen nicht ganz unlöslich sind; diese Beimengungen werden im Folgenden bestimmt und vom unreinen Thoroxyd in Abzug gebracht.

Man sucht daher den gewogenen Niederschlag in einem Kölbchen durch andauerndes Kochen mit einer grösseren Menge starker Salzsäure in Lösung zu bringen. Gelingt dieses nicht, so dampft man Lösung und Rückstand (weil die Filtration Schwierigkeit machen würde) in einer Platinschale zur Trockne, schmelzt den Rückstand mit Kaliumhydrosulfat, löst in Wasser und Salzsäure, fällt mit Ammoniak und löst das unreine Thoriumhydroxyd nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Salzsäure.

Die weitere Reinigung des Thors geschieht mittelst Natriumthiosulfat (S. 742). Man verdampft die salzsaure Thorlösung zur Trockne, löst in Wasser und zwei bis drei Tropfen verdünnter Salzsäure, verdünnt auf 300 ccm und kocht auf Zusatz von 3 bis 4 g Thiosulfat

einige Minuten lang, lässt erkalten, filtrirt und wäscht das reine Thorhydroxyd aus.

Die mit dem Waschwasser vereinigte Lösung, welche die Cer- und Yttererden und noch etwas Thor enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die siedende Lösung mit einer heissen concentrirten Lösung von Ammoniumoxalat versetzt; man erwärmt kurze Zeit, wodurch das Thoroxalat gelöst wird (s. oben), verdünnt und lässt längere Zeit in der Kälte stehen. Die abgeschiedenen Oxalate der Cer- und Yttererden werden abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Zieht man deren Gewicht von dem Gewicht der unreinen Thorerde (*C*) ab, so ergiebt sich der Gehalt an reiner Thorerde.

Modification der Methode für unreine Thorite.

Bei sehr unreinem Mineral führt das Ausziehen des Oxalatniederschlages, welcher die Cer- und Ytteroxyde enthält, mit heissem Ammoniumoxalat (S. 748) nicht zur quantitativen Gewinnung des Thors, auch nicht bei dreimaliger Behandlung. Man glüht in diesem Falle zweckmässiger den Niederschlag sammt den Filtern und bringt ihn durch Salzsäure, oder, wenn nöthig, durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat etc. in Lösung (s. oben). Die auf die eine oder andere Art erhaltene salzsaure Lösung fällt man mit Ammoniak, löst in Salzsäure und verdampft zur Trockne. Die vollständige Trennung wird nun wieder durch Thiosulfat bewerkstelligt, indem man den Rückstand in Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure löst, auf 100 ccm verdünnt und mit Thiosulfat kocht. Der erhaltene Niederschlag von Thorhydroxyd wird in Salzsäure gelöst und die Lösung, nachdem man sie durch Abdampfen von der grössten Menge der freien Säure befreit hat, mit Oxalsäure gefällt.

Dieser Niederschlag kann mit dem Hauptniederschlage, welchen man in der S. 748 beschriebenen Weise aus dem Niederschlage (*C*) erhalten hat, zusammen geglüht und gewogen werden. Der Niederschlag (*C*) stammt, wie oben erwähnt, aus nur einmaliger Extraction mit Ammoniumoxalat.

Da die Fällung der Thorerde mit Thiosulfat unter Umständen nicht ganz vollständig ist (vergl. S. 742 und 747), so fällt man das Filtrat mit Ammoniak, löst den aus Cer- und Ytterhydroxyden nebst sehr wenig Thor bestehenden Niederschlag in Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt die siedende Lösung mit einer heissen concentrirten Lösung von Ammoniumoxalat. Nach kurzem Erwärmen wird die Lösung verdünnt und 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Aus dem Filtrate fällt man die kleinen Reste von Thorerde durch Ammoniak, glüht und wägt sie mit dem Hauptniederschlage zusammen.

Bemerkungen. Die Fällbarkeit der Thorerde aus schwach saurer Lösung durch Thiosulfat ist zuerst von Chydenius[1]) angegeben und als vollständig bezeichnet worden. Hintz und Weber haben durch neue Versuche bestätigt, dass dieselbe so gut wie vollständig ist und dass die Cerosalze dabei fast vollständig gelöst bleiben.

Bezüglich der Löslichkeit des Thoroxalats in kochender concentrirter Lösung von Ammoniumoxalat hat Bunsen[2]) angegeben, dass das Oxalat nicht wieder ausfällt, wenn man die Lösung erkalten lässt, verdünnt oder durch Eindampfen concentrirt, während die Oxalate des Cers, Lanthans und Neodyms nur in geringer Menge sich lösen und beim Verdünnen mit Wasser und Erkalten fast vollständig wieder ausgeschieden werden. Ueber die Bestätigung dieses Verhaltens durch die genannten Autoren und die entgegenstehende Angabe von Glaser siehe Tabelle S. 706.

Bei einer ferneren Prüfung der Methoden fanden Hintz und Weber[3]), dass die Trennung der Thorerde vom Ceroxyd mit Ammoniumoxalat bei einmaliger Behandlung nicht vollständig ist. Durch eine Wiederholung der Behandlung erhält man bessere, aber immer noch etwas zu hohe Resultate für den Cergehalt, trotzdem eine deutlich nachweisbare Menge Ceroxalat in die Ammoniumoxalatlösung übergeht. Sehr kleine Mengen von Thoroxalat scheinen dagegen bereits bei einmaliger Behandlung vollständig gelöst zu werden. Die Glaser'sche Methode (Anwendung von Ammoniumacetat siehe S. 741) muss im Wesentlichen in gleicher Weise beurtheilt werden, wie die Trennung mit Ammoniumoxalat allein. Der Trennungsmethode mittelst Thiosulfat ist also der Vorzug zu geben.

Die in dieser Methode benutzte Fällbarkeit des Thoroxalats aus der Lösung in Ammoniumoxalat mittelst Salzsäure oder Ammoniak ist nach Hintz und Weber nicht unbedingt, aber für die Zwecke der Handelsanalyse genügend genau. Genauer, aber umständlicher wäre es, die Lösung abzudampfen, einen Glührückstand herzustellen u. s. w.

Maassanalytische Bestimmung des Cers

nach v. Knorre[4]).

I. Grundlage des Verfahrens.

Das Verfahren gründet sich auf die Reduction der Cerisalze durch überschüssiges, titrirtes Wasserstoffsuperoxyd und Zurücktitriren des zugefügten Ueberschusses mittelst Kaliumpermanganat.

Versetzt man die gelb bis orange gefärbte Lösung eines Cerisalzes bei Gegenwart von Säure mit Wasserstoffsuperoxyd, so wird das Salz

---

[1]) Pogg. Ann. 119, 46 (1863). — [2]) Ibid. 155, 380 (1875). — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 36, 682 (1897). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 685, 717.

unter Entfärbung der Lösung glatt zu Cerosalz reducirt nach dem Schema:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2 \qquad (I)$$

oder

$$2\,Ce(NO_3)_4 + H_2O_2 = Ce_2(NO_3)_6 + 2\,HNO_3 + O_2.$$

Die Reduction findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Für die Berechnung kommen ferner die folgenden Gleichungen in betracht:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2 \quad (II)$$

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O. \quad (III)$$

Aus Gleichung (I) folgt: $5\,H_2O_2$ entsprechen $10\,Ce$, aus (II) und (III) folgt: $5\,H_2O_2$ entsprechen $10\,Fe$, somit entspricht 1 Atom Fe 1 Atom Ce oder 1 Mol. CeO_2, oder 56 g Eisen entsprechen 140 g Cer bezw. 172 g Cerdioxyd.

Entspricht nun das zugesetzte Volumen Wasserstoffsuperoxyd a ccm Kaliumpermanganat, und wurden zum Zurücktitriren des Superoxyds b ccm Permanganat verbraucht, so entspricht das vorhandene Cer $(a - b)$ ccm Permanganat. Wenn ferner 1 ccm Permanganat c g Eisen entspricht, so entspricht das vorhandene Cer $(a - b)\,c$ g Eisen. Nach der oben angegebenen Aequivalenz zwischen Eisen und Cer ergiebt sich die Proportion:

$$\overset{Fe}{56} : \overset{Ce}{140} = (a - b)\,c : x,$$

woraus

$$x = \frac{(a - b)\,c\;140}{56}\ \text{g Cer}.$$

Wie aus der letzten Formel ersichtlich, ist der Certiter der Permanganatlösung $\frac{140}{56}$, also ungefähr dreimal so gross als der Eisentiter. Aus diesem Grunde ist es zur Erzielung möglichster Genauigkeit zweckmässig, die Permanganatlösung ziemlich verdünnt anzuwenden (nicht mehr als 2 g $KMnO_4$ pro Liter) und ferner mit Büretten zu arbeiten, die noch bequem das Ablesen von 0,05 ccm gestatten.

Bemerkungen und Vorsichtsmaassregeln. Das gebildete Cerosalz wirkt zwar reducirend auf Kaliumpermanganat ein, jedoch so langsam, dass die Rosafarbe der Endreaction etwa eine halbe Minute deutlich sichtbar bestehen bleibt.

Cerilösungen, welche längere Zeit gestanden haben, besitzen die Eigenschaft, durch Wasserstoffsuperoxyd nur langsam reducirt zu werden. Um einer solchen Lösung die sofortige Reducirbarkeit einer frischen Cerilösung wiederzugeben, braucht man sie nur vor dem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds mit verdünnter Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden zu erhitzen (wobei keine Zersetzung der Ceriverbindung stattfindet).

Statt der Schwefelsäure kann auch Salpetersäure zum Ansäuern der Cerilösung benutzt werden.

Etwa in der Lösung vorhandene Papierfasern üben keine reducirende Wirkung auf das Cerisalz aus.

II. Bestimmung des Cers bei Gegenwart seltener Erden.

Die beschriebene Methode ist auch anwendbar zur Bestimmung des Cerdioxyds in Gegenwart von Cerosalzen, sowie von Lanthan-, Didym-, Thorverbindungen und Eisenoxydsalzen, wie v. Knorre an zahlreichen Beispielen gezeigt hat.

III. Oxydation der Cerosalze zu Cerisalzen.

Da die Methode das Vorhandensein des Cers im Zustande einer Ceriverbindung voraussetzt, so müssen die Cerosalze zunächst höher oxydirt werden. Bei dem Suchen nach einem hierzu geeigneten Oxydationsmittel hat v. Knorre festgestellt, dass die von Gibbs angegebene Oxydation durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, so werthvoll sie für den qualitativen Nachweis des Cers ist, niemals quantitativ verläuft (vergl. S. 695).

Als bestes Oxydationsmittel erwies sich das Ammoniumpersulfat (bezw. Kaliumpersulfat). Die Persulfate zersetzen sich beim Kochen in schwach saurer Lösung gemäss der Reactionsgleichung:

$$\overset{I}{R}_2 S_2 O_8 + H_2O = \overset{I}{R}_2 SO_4 + H_2SO_4 + O;$$

durch den nascirenden Sauerstoff werden dabei die Cerverbindungen in Cerisalz übergeführt.

Selbst sehr verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Cerosalzlösungen färben sich, nach dem Zusatz von Ammoniumpersulfat einige Minuten zum Sieden erhitzt, gelb, so dass diese Reaction, auch neben Lanthan, Didym, Thor u. s. w., als eine der schärfsten qualitativen Reactionen auf Cer gelten kann. Bei Anwesenheit von Thor muss die Lösung so weit verdünnt werden, dass beim Kochen keine, oder doch keine zu starke Abscheidung von Thorsulfat, bezw. basischem Sulfat, erfolgt.

Da aber in stark schwefelsaurer Lösung Cerisalze durch Kochen mit Persulfat, infolge Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, ($H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$), zu Cerosalzen reducirt werden, so darf die Lösung vor dem Zusatz des Persulfats nicht zu stark angesäuert werden.

Zur qualitativen Prüfung auf Cer verfährt man folgendermaassen: Man fügt zu der mit nicht allzuviel verdünnter Schwefelsäure versetzten Cerosalzlösung in der Kälte einige Cubikcentimeter concentrirte Ammoniumpersulfatlösung (dieses Salz ist leichter löslich

als das Kaliumsalz) und erhitzt einige Minuten zum Kochen. Die kleinsten Mengen von Cer geben sich, bei Benutzung einer weissen Unterlage, durch Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Enthält letztere von vornherein viel freie Säure, so stumpft man die Hauptmenge derselben durch Ammoniak ab, oder man verdampft die Lösung. Salzsäure muss entfernt werden, da sie reducirend auf Cerisalze wirkt. Geringe Mengen von Nitraten stören nicht.

Die Oxydation durch Persulfat, behufs quantitativer Bestimmung des Cers, erfordert noch einige andere Bedingungen. Da Persulfatlösung und Wasserstoffsuperoxyd nicht ganz ohne Einwirkung auf einander sind, so muss der angewandte Ueberschuss an Persulfat vor dem Zusatz des Superoxyds durch Kochen zerstört werden.

Nach dem Gesagten gestaltet sich die Oxydation und Titration der Cerlösung in folgender Weise.

Die Cerolösung wird zunächst mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert (die Menge muss indess genügen, um beim Sieden das Ausfallen von basischem Cersulfat zu verhindern). Darauf fügt man von einer Ammoniumpersulfatlösung (etwa 3 g Salz auf 0,2 bis 0,3 g Cer) ungefähr die Hälfte hinzu und erhitzt eine bis zwei Minuten zum Sieden; alsdann kühlt man auf 40 bis 60^0 ab, fügt die Hälfte der übrig gebliebenen Persulfatlösung hinzu und kocht wieder einige Minuten. Nach abermaligem Abkühlen auf 40 bis 60^0 setzt man den Rest der Lösung hinzu und erhitzt noch 10 bis 15 Minuten zum Sieden. Gegen Ende des Siedens fügt man etwas mehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, um das überschüssige Persulfat möglichst vollständig zu zerstören.

Nach vollständigem Erkalten lässt man das Wasserstoffsuperoxyd aus der Bürette zufliessen, bis eben Entfärbung eintritt, und titrirt den Ueberschuss sofort mit Permanganat zurück.

Das Ansäuern mit Salpetersäure, welches bei der Titrirung einer Cerilösung gestattet ist (s. S. 752), führt bei der Oxydation der Cerosalze mit Persulfat und nachheriger Titrirung zu falschen Resultaten.

IV. Anwendung des Verfahrens.

1. Bestimmung des Cers in unbrauchbar gewordenen Glühkörpern. Von der fein gepulverten Masse werden etwa 6 g durch längeres Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, der Säureüberschuss zum grössten Theile abgeraucht und der vollkommen erkaltete Rückstand mit ca. 250 ccm Wasser übergossen. Nachdem unter häufigem Umrühren klare Lösung erfolgt ist, stumpft man die Hauptmenge der freien Säure, unter Kühlung, durch allmählichen Zusatz von Ammoniak ab und bringt die Lösung auf 500 ccm. Je 100 ccm der Lösung werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit Persulfat oxydirt und in der angegebenen Weise titrirt.

2. Bestimmung des Cers in Thornitrat. Bei den kleinen Mengen des im Thornitrat enthaltenen Cers (in neuerer Zeit sind die Präparate meistens cerfrei) ist es nothwendig, wenigstens 10 g des Salzes abzuwägen. Man führt das Salz durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat über, löst dieses in kaltem Wasser und behandelt die auf 100 bis 500 ccm verdünnte Lösung in beschriebener Weise mit Persulfat. Scheidet sich selbst bei starker Verdünnung beim Sieden Thorsulfat ab und veranlasst Stossen, so muss das Erhitzen auf dem Wasserbade vorgenommen werden. Nach dem Erkalten und einigem Stehen der Flüssigkeit löst sich aber das ausgeschiedene Thorsulfat wieder auf, so dass die Titration dadurch nicht weiter beeinflusst wird.

3. Fluiduntersuchung. Unter dem Namen Fluid kommt die zum Imprägniren der Glühstrümpfe fertige, hauptsächlich Thor- neben wenig Cernitrat enthaltende Lösung in den Handel.

a) Man bestimmt durch Abdampfen von ca. 3 g der Lösung und Glühen des Rückstandes die Gesammtmenge an Oxyden (wesentlich ThO_2 und CeO_2).

b) Etwa 5 g des Fluids werden mit ca. 150 ccm Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Persulfat oxydirt, worauf der Cergehalt durch Titration ermittelt wird.

4. Bestimmung des Cergehaltes im Monazitsande. Die Aufschliessung des fein gepulverten Sandes geschieht durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei der Temperatur, bei welcher reichlich Säuredämpfe entweichen. Enthält der erkaltete Rückstand noch genügend freie Schwefelsäure, so lösen sich nach dem Uebergiessen mit kaltem Wasser und häufigem Umrühren, die Sulfate von Cer, Lanthan, Didym, Thor u. s. w. neben Phosphorsäure, Titansäure, Ferri- und Ferrosulfat. Der unlösliche Rückstand besteht im Wesentlichen aus schwer aufschliessbaren Silicaten, Kieselsäure, Titaneisen und Magneteisen.

Da nun die Titration durch Titansäure und Phosphorsäure gestört wird, so muss man die seltenen Erden zunächst von ersteren durch Ausfällen mit Oxalsäure trennen.

Die Lösung darf bei der Fällung mit Oxalsäure nicht zu weit verdünnt sein, weil sonst leicht Phosphate der seltenen Erden ausfallen. Um dieses zu verhindern, muss überhaupt eine reichliche Menge freier Schwefelsäure zugegen sein. Man verfährt in der Art, dass man zuerst die Hauptmenge der Erden in der nur wenig verdünnten Lösung durch überschüssige Oxalsäure fällt und darauf stärker verdünnt, wodurch die Erden nach längerem Stehen quantitativ ausfallen.

Man führt die gut ausgewaschenen Oxalate durch Glühen in Oxyde, und letztere durch längeres Abrauchen mit Schwefelsäure, in Sulfat über. Löst sich der erkaltete Sulfatrückstand nicht klar in Wasser, bleibt vielmehr ein brauner Rückstand, so dampft man unter Zusatz von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade ein und erhitzt schliesslich wieder bis zum Entweichen von Schwefelsäure-

dämpfen. Alsdann erhält man mit Wasser eine klare Lösung, welche man auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, um in aliquoten Theilen die Oxydation mit Persulfat und die Titration vorzunehmen.

Die v. Knorre'sche Titrirmethode ist von Hintz gelegentlich der im nachstehenden Artikel beschriebenen Untersuchungen, behufs Bestimmung des Cers in den Glühkörpern geprüft und als gleichwerthig mit der gewichtsanalytischen Methode befunden worden; sie erfordert nur zur Erzielung richtiger Resultate eine sehr sorgfältige Ausführung durch eine geübte Hand.

Abgekürzte Untersuchung der Glühkörper

von Hintz[1]).

Auf Grund zahlreicher, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführter photometrischer Messungen und der von Hintz vorgenommenen Analysen der Glühkörper, welche zu jenen Messungen gedient hatten, hat sich ergeben, dass die Glühkörper (deren normale Zusammensetzung rund 99 Proc. Thoroxyd und 1 Proc. Ceroxyd ist) in ihrem Lichtemissionsvermögen nur unwesentlich beeinflusst werden, so lange die Summe der fremden Bestandtheile (Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd, Yttererde, Kalk etc.), 1 Proc. nicht übersteigt.

Man kann daher bei der praktischen Analyse der Glühkörper in vereinfachter Weise folgendermaassen verfahren.

Man bestimmt das Gewicht von etwa 12 Glühstrümpfen, schneidet sodann die oberen und unteren Enden derselben ab, weil diese Theile häufig mit besonderen Substanzen imprägnirt sind, und wägt den Rest. Das Gewebe wird mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure vollständig ausgezogen und darauf verascht. Die Asche wird mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser und Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und die salpetersaure Lösung des Niederschlages zu dem zuerst erhaltenen Auszuge gefügt. Alsdann bringt man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen.

Die vorzunehmenden Bestimmungen sind nun in grossen Umrissen folgende:

a) Man prüft die Lösung spectroskopisch auf Neodym.

b) Man fällt einen Theil der Lösung mit Oxalsäure, wodurch man einen Niederschlag (α) und ein Filtrat (β) erhält. Der Niederschlag enthält ausser der Thorerde die Oxyde von Cer, Neodym, Lanthan und Yttrium; das Filtrat enthält die Zirkonerde. Aus dem Niederschlage zieht man durch Ammoniumoxalat die Thorerde aus und wägt den Rückstand. Zieht man von diesem Gewicht das Gewicht des unter d) zu bestimmenden Ceroxyds ab, so erfährt man annähernd, ob dasselbe

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 94 (1898).

mehr als 1 Proc. beträgt, worauf es ja hauptsächlich ankommt. Das Filtrat (β) untersucht man auf Zirkon.

c) Einen anderen Theil der Lösung fällt man wieder mit Oxalsäure und bestimmt das Gewicht des Glührückstandes, welcher also alle Edelerden, ausser Zirkon enthält.

d) In einem anderen Theil der Lösung bestimmt man das Cer.

Die Ausführung dieser Operationen im Einzelnen geschieht wie folgt:

a) Hält man den Nachweis des Neodyms für angezeigt, so kann man einen Theil der Lösung concentriren, wobei sich schon 1 Thl. Neodym in 100 Thln. Thorerde an der eigenthümlichen Färbung der Lösung verräth und sehr deutlich durch das charakteristische Absorptionsspectrum erkannt werden kann.

b) In einem nicht zu kleinen, abgemessenen Theil der Lösung fällt man, nach Entfernung der freien Säure durch Abdampfen, mit Oxalsäure die sämmtlichen Erden ausser der Zirkonerde.

α) Den auf einem gehärteten Filter abfiltrirten, ausgewaschenen Niederschlag spritzt man in ein Becherglas und erhitzt denselben, zur Lösung des Thoroxalats, mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumoxalat; man verdünnt, lässt erkalten und filtrirt nach längerem Stehen, glüht und bestimmt das Gewicht der Oxyde.

Wäre in dem unlöslichen Oxalatniederschlage ausser Cer keines der fremden Oxyde (Neodym, Lanthan, Yttrium) enthalten, so würde man das Gewicht des Glührückstandes doch höher finden, als man nach dem unten in c) bestimmten Gewichte des Ceroxyds erwarten sollte, weil nach dem S. 750 Gesagten, die Trennung des Thoroxalats durch Ammoniumoxalat keine vollständige ist, abgesehen davon, dass auch der vorhandene Kalk mitgewogen wird. Wenn aber das Gewicht dieses Glührückstandes den wirklichen (nach c) berechneten Cergehalt trotzdem nicht um mehr als 1 Proc. übertrifft, so kann man ohne weiteres folgern, dass Neodym-, Lanthan- und Ytteroxyd nicht in Mengen vorhanden sind, welche für das Lichtemissionsvermögen in betracht kommen.

Uebertrifft dagegen der gewogene Niederschlag den wirklichen Gehalt an Ceroxyd um mehr als 1 Proc., so muss man denselben weiter untersuchen. Es wird dies am besten in der Weise eingeleitet, dass man den gewogenen Niederschlag im Platintiegel durch Erhitzen mit Schwefelsäure löst und die sich ergebende Lösung dann weiter, nach dem Abstumpfen mit Ammoniak, mit Ammoniumoxalat fällt, etc.

β) Das vom Oxalsäureniederschlag erhaltene Filtrat wird auf Zirkon geprüft, indem man dasselbe zunächst eindampft, den Rückstand zur Zerstörung der Oxalsäure gelinde glüht, in Salzsäure löst und die Säure verdampft. Die wässerige Lösung des Rückstandes wird auf einem Objectträger verdunstet und das Zirkon nach S. 746 auf mikrochemischem Wege nachgewiesen. Durch besonderen Versuch wurde

festgestellt, dass auf diese Weise in einem Gemenge von 99 Thln. Thorerde und 1 Thl. Ceroxyd, noch 0,1 Thl. Zirkonerde mit aller Schärfe erkannt werden kann.

c) Zur Bestimmung der Gesammtmenge der Erden, ausser dem Zirkon, wird ein besonderer Theil der ursprünglichen Lösung, nach Entfernung der freien Säure durch Abdampfen, mit Oxalsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Glühen gewogen. Sind keine fremden Erden zugegen, so ergiebt dieses Gewicht, nach Abzug der aus d) bekannten Ceroxydmenge, die Thorerde plus etwa vorhandenem Kalk; der durch den Kalk bedingte Mehrbefund an Thorerde wird, wenn keine in betracht kommenden Mengen der fremden Erden gefunden wurden, für die Praxis ohne Belang sein. In kritischen Fällen, wenn etwa ein wenige Zehntel unter 3 Proc. bleibender, oder über 3 Proc. hinausgehender Cergehalt für die Sachlage von besonderer Bedeutung ist, wird man ohnehin sich nicht mit dem abgekürzten Verfahren begnügen.

d) Schliesslich bestimmt man, am besten zweimal, in aliquoten Theilen der Lösung den Gehalt an Ceroxyd, entweder nach der Methode S. 742 ff., oder nach dem Titrirverfahren S. 750.

Nach Hintz ist bei allen Untersuchungen von Glühkörpern eine Prüfung auf Wismuth, Zink, Kieselsäure, Phosphorsäure, Titansäure, Borsäure, Arsensäure, Antimonsäure, Wolframsäure nothwendig.

N i o b.

Qualitativer Nachweis des Niobs.

Dieses Metall findet sich neben Tantal als Niobpentoxyd (Niobsäure), Nb_2O_5. Das durch Glühen der Niobsäure erhaltene Pentoxyd ist weiss, während des Erhitzens gelb (Unterschied von der Tantalsäure). In Wasserstoff heftig geglüht, geht es in schwarzes Nioboxyd, Nb_2O_4, über, während Tantalpentoxyd nicht reducirt wird. Heisse, concentrirte Schwefelsäure löst die stark geglühte Säure kaum, die ungeglühte leichter auf, und die Lösung lässt sich mit Wasser ohne Ausscheidung verdünnen; erhitzt man die Lösung, so fällt alle Niobsäure nieder.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat wird auch die stark geglühte Säure in kaltem Wasser löslich, aber beim Stehen der Lösung scheidet sie sich zum Theil aus; beim Erhitzen fällt alle Niobsäure nieder.

Die gefällte Niobsäure löst sich wenig in Salzsäure, wird aber durch Behandlung mit dieser Säure in Wasser löslich. Von Fluorwasserstoffsäure wird die ungeglühte Niobsäure leicht gelöst; diese Lösung giebt, mit Fluorkalium versetzt, wenn Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss vorhanden ist, Kalium-Niobfluorid, $2KFl, NbFl_5$; bei Gegenwart von weniger Fluorwasserstoffsäure entsteht Kalium-Nioboxyfluorid, $2KFl, NbOFl_3$. Letzteres Salz ist wichtiger, weil es sich beim Auflösen von Kaliumniobat (s. unten) in Fluorwasserstoffsäure bildet und sich durch grössere Löslichkeit (1 : 12,5) vor dem Kalium-Tantalfluorid (1 : 200) und dem Kalium-Titanfluorid (1 : 96) auszeichnet. Beim Kochen der Lösung des Kalium-Nioboxyfluorids scheidet sich Niobdioxyfluorid in mikroskopischen Kryställchen aus [1]).

Versetzt man eine kochende, stark verdünnte Lösung der Niobsäure in Fluorwasserstoffsäure mit verdünnter Kalilauge, bis die Farbe von röthlichem Lackmuspapier sich eben verändert, und neutralisrt alsdann mit Ammoniak vollständig, so wird alle Niobsäure ausgefällt, eine Reaction, welche von Demarçay [2]) zur Trennung von der Titansäure angegeben wurde.

---

1) Krüss und Nilson, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, S. 577 (1887). — 2) Ibid. S. 1929 (1887).

Die gefällte Niobsäure ist in Kalilauge leicht, in Natronlauge nicht löslich, Natriumcarbonat aber löst sie leicht auf.

Gegen schmelzendes Kalium- und Natriumhydroxyd verhält sich die Niobsäure wie die Tantalsäure. Natronlauge fällt aus der Lösung des Kaliumniobats fast unlösliches Natriumniobat. Kaliumhydrocarbonat fällt beim Kochen fast unlösliches saures Kaliumniobat.

Saures Natriumniobat bleibt ungelöst zurück, wenn man die durch Schmelzen von Niobsäure mit Natriumcarbonat erhaltene Masse mit Wasser auskocht.

Beim Glühen der Niobsäure mit Kohle im Chlorstrome entsteht Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, als weisse, krystallinische, seidenglänzende Masse, die sich gegen 400°, ohne zu schmelzen, verflüchtigt; daneben bildet sich etwas gelbes Pentachlorid, welches leichter flüchtig ist und durch den Chlorstrom entfernt werden kann. Mit Wasser zersetzt sich das Oxychlorid unter starker Erhitzung und vollständiger Abscheidung der Niobsäure. Vermeidet man die Erhitzung, so bleibt der grössere Theil der Niobsäure gelöst. Durch Salzsäure wird die Verbindung nicht gelöst, aber nach dem Kochen entsteht auf Zusatz von Wasser eine klare Lösung, welche weder durch Kochen noch durch Schwefelsäure in der Kälte gefällt wird (Unterschied von Tantalchlorid).

Ammoniak oder Schwefelammonium fällen aus den sauren Nioblösungen ammoniakhaltige Niobsäure aus.

Die salzsaure oder schwefelsaure Lösung der Niobsäure wird durch Zink blau, häufig braun gefärbt; beim Stehen scheiden sich blaue bezw braune Niederschläge von niederen Oxyden ab. Anwesenheit von Fluoralkalimetallen verhindert die Reduction (Unterschied von Titansäure).

Die Phosphorsalzperle wird durch Niobsäure in der Oxydationsflamme nicht gefärbt. In der Reductionsflamme erscheint eine schwach gesättigte Perle violett, eine stärker gesättigte blau und bei grossem Niobgehalt braun. Zusatz von Eisenvitriol bewirkt rothe Färbung.

T a n t a l.

Qualitativer Nachweis des Tantals.

Dieses Metall kommt in seinen Mineralien (Tantaliten, Columbiten) stets als Pentoxyd, Ta_2O_5, (auch Tantalsäure genannt) vor, und als solches wird es auch nach den unten angegebenen Methoden aus den Mineralien abgeschieden. Das geglühte Tantalpentoxyd ist weiss, während des Erhitzens wird es, wenn es nur eine Spur Niobsäure enthält, schwach gelblich, es ist unlöslich in Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure. Von Flusssäure wird dasselbe nicht gelöst, kann aber durch Glühen mit Fluorammonium gänzlich verflüchtigt werden. Mit Kaliumhydrosulfat zusammengeschmolzen bildet Tantalpentoxyd eine farblose, syrupartige Masse, welche auch nach dem Erkalten klar bleibt, falls genügend Sulfat angewendet wurde. Mit wenig Wasser übergossen, trübt sich die Masse, infolge von Temperaturerhöhung, durch ausgeschiedene Tantalsäure (Unterschied von der Titansäure).

Giesst man die syrupartige Masse in eine grosse Menge Wasser, so erfolgt zunächst klare Lösung. Die Flüssigkeit trübt sich aber bei längerem Stehen; beim Kochen fällt alle Tantalsäure, bis auf eine Spur, die gelöst bleibt, aus.

Schmelzendes Kaliumhydroxyd löst die Tantalsäure zu in Wasser löslichem Kaliumtantalat. Natriumhydroxyd hingegen bildet Natriumtantalat, welches im schmelzenden Natron nicht gelöst wird und beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser so lange ungelöst bleibt, bis alles Natriumhydroxyd ausgewaschen ist. Natronlauge fällt das Tantalat aus der wässerigen Lösung wieder aus. Dasselbe ist auch in verdünnter Lösung von Natriumcarbonat unlöslich.

Die Lösungen der Alkalitantalate werden auch in verdünntem Zustande durch Schwefelsäure gefällt; die gefällte Tantalsäure ist schwefelsäurehaltig, indem die Tantalsäure der starken Säure gegenüber die Rolle einer Base spielt. Ein Rest derselben wird aus der Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen.

Concentrirte Lösungen werden durch Salzsäure oder Salpetersäure unter Abscheidung der Tantalsäure zersetzt. In verdünnten

Lösungen bringt überschüssige Salzsäure nur eine Opalisirung hervor, indem die Tantalsäure gelöst bleibt. Aus einer derart erhaltenen Lösung fällt Schwefelsäure, besonders beim Sieden, die Tantalsäure, obwohl nicht vollständig, aus.

Ammoniak, sowie Schwefelammonium fällen aus Alkalitantalatlösungen Tantalsäure oder saures Ammoniumtantalat. Weinsäure und Citronensäure verhindern die Fällung.

Ferrocyankalium, sowie Galläpfeltinctur erzeugen in mit Salzsäure schwach angesäuerten Alkalitantalatlösungen charakteristische gelbe Niederschläge.

Bringt man Alkalitantalat mit Chlorwasserstoffsäure und Zink zusammen, so entsteht keine blaue Färbung. (Unterschied von Titan- und Niobsäure.)

Gefällte Tantalsäure löst sich in Fluorwasserstoffsäure auf. Versetzt man diese Lösung mit Fluorkalium, so entsteht ein aus feinen Nadeln bestehender charakteristischer Niederschlag von Kaliumfluortantalat, $2\,K\,Fl$, $Ta\,Fl_5$, welcher in kaltem, mit Flusssäure angesäuertem Wasser ziemlich schwer löslich ist (1 : 150 bis 1 : 200) (Unterschied und Trennungsmittel von Niobsäure).

Eine nicht alkalihaltige saure Tantallösung kann aus dem Tantalchlorid, $Ta\,Cl_5$, bereitet werden. Letzteres entsteht beim Glühen von Tantalsäure mit Kohle im trockenen Chlorstrom als gelbes schmelzbares und sublimirbares Salz. Dasselbe wird durch Wasser vollständig in Tantalsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer nicht völlig klaren Flüssigkeit, die sich beim Kochen stark trübt, beim Erkalten zu einer Gallerte gerinnt, aus welcher Wasser nur Spuren von Tantalsäure aufnimmt.

Das Tantalchlorid löst sich in Salzsäure zu einer trüben Flüssigkeit, welche beim Stehen gelatinirt. Mit Salzsäure gekocht, löst sich das Tantalchlorid vollständig zu einer nicht gelatinirenden Flüssigkeit, welche auch mit Wasser zu einer opalisirenden Lösung verdünnt werden kann; beim Kochen wird sie nicht stärker getrübt. Gegen Schwefelsäure verhält sich die Lösung wie die der Alkalitantalate.

Die Phosphorsalzperle ist in der Reductions- und Oxydationsflamme heiss und kalt farblos und färbt sich auch nicht durch Eisenzusatz (Unterschied von der Titan- und Niobsäure).

Qualitative Trennung des Tantals und Niobs.

Sind die beiden Metalle nach dem Gang der qualitativen Analyse zu trennen, so findet man sie in dem durch Ammoniak und Schwefelammonium erzeugten Niederschlage. Derselbe wird getrocknet, bei Luftzutritt schwach geglüht und mit Kaliumhydrosulfat längere Zeit geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit kaltem Wasser aufgeweicht und zur vollständigen Ausscheidung der Niobsäure einige

Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die beiden Säuren bleiben dabei ungelöst und können von den Sulfaten der übrigen Metalle und von der durch die kalte Digestion gelöst bleibenden Titansäure durch Filtration getrennt werden. Da aber noch etwas Chromoxyd sowie Kieselsäure zugegen sein können, so schmelzt man den Rückstand mit Natriumhydroxyd und fügt zur Oxydation des Chromoxyds etwas Kaliumchlorat hinzu. Laugt man diese Schmelze mit Wasser aus, so lösen sich das Chromat und Silicat, während unlösliches Natriumtantalat und -niobat zurückbleibt. Durch Lösen in Flusssäure entsteht Kalium-Nioboxyfluorid und Kalium-Tantalfluorid, welch letzteres als das weniger lösliche durch Umkrystallisiren von dem Niobsalz getrennt werden kann.

Zur Abscheidung von Tantal- und Niobsäure aus den Tantaliten, Columbiten etc. schmelzt man das aufs feinste gepulverte oder geschlämmte Mineral mit dem dreifachen Gewicht von Kaliumhydrosulfat im Platintiegel oder auch im Eisentiegel, welcher nur wenig dabei angegriffen wird, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Diese wird nach dem Erkalten zerrieben, mit einer grossen Menge Wasser aufgeweicht und ausgekocht, bis die Sulfate von Kalium, Eisen und Mangan entfernt sind.

Die zurückbleibenden Metallsäuren, welche noch Eisen, Zinn und Wolfram enthalten können, werden mit Schwefelammonium behandelt, wodurch Schwefelzinn und Schwefelwolfram in Lösung gehen. Nachdem man dieselben durch schwefelammoniumhaltiges Wasser ausgewaschen hat, zieht man aus dem Rückstande das Schwefeleisen mit Salzsäure aus und wäscht die nun weissen Metallsäuren mit kochendem Wasser anhaltend aus.

Die Trennung von Tantal und Niob gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Kaliumdoppelfluoride. Man löst die Säuren in Flusssäure, erhitzt zum Kochen und fügt auf je 1 Thl. der Metallsäuren 0,25 g Fluorwasserstoff-Fluorkalium hinzu, worauf man eindampft, bis etwa 7 ccm der Lösung, 1 g der Säuren enthalten. Die beim Erkalten sich ausscheidenden feinen Nadeln von Kalium-Tantalfluorid werden so lange mit Wasser gewaschen, bis das mit Galläpfeltinctur versetzte Waschwasser rein schwefelgelb gefällt wird, woran zu erkennen ist, dass nunmehr nur Tantal in das Filtrat übergeht.

Nach Eindampfen des gesammten Filtrats erhält man auf Zusatz von Fluorwasserstoff-Fluorkalium eine weitere Menge von Tantalsalz, dem sich zuletzt Blätter von Kaliumnioboxyfluorid beimengen.

Das erhaltene Tantalsalz wird umkrystallisirt und mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure abgedampft, bis die Masse bei 400° trocken erscheint, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die zurückbleibende körnige Verbindung von Tantalsäure und Schwefelsäure in einer Ammoniakatmosphäre geglüht, wobei reine Tantalsäure zurückbleibt.

Das leichter lösliche Niobsalz wird zur Abscheidung der Niobsäure in gleicher Weise behandelt wie das Tantalsalz.

Zur Gewinnung der Tantalsäure benutzt man den hauptsächlich diese Säure enthaltenden Tantalit, während Niobsäure aus Columbit leichter erhalten wird [1]).

Zur Aufschliessung von Tantalaten, welche die Metalle der Yttriumgruppe enthalten, empfiehlt Smith die Behandlung mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure. Diese Säure zersetzt einige dieser Mineralien mit derselben Heftigkeit, wie Salzsäure die Carbonate. Man mischt z. B. fein gepulverten Samarskit von Nord-Carolina mit seinem gleichen Gewicht Wasser zu einem Brei an und fügt das doppelte Gewicht rauchender Fluorwasserstoffsäure des Handels hinzu. Die Masse erhitzt sich unter geringem Aufschäumen, und die Zersetzung ist in fünf bis zehn Minuten vollständig; wenn nöthig, unterstützt man die Einwirkung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nachdem man die überschüssige Säure auf dem Wasserbade verjagt hat, vermischt man den Rückstand mit 30 bis 40 ccm Wasser auf 5 g Mineral, filtrirt und wäscht mit Wasser, dem man einen oder zwei Tropfen Flusssäure zugesetzt hat, gründlich aus.

Das Filtrat enthält die Metallsäuren neben Eisen, Mangan etc., der Rückstand die Erden nebst Uranoxyd.

Die Zersetzung findet um so schwieriger statt, je mehr Tantalsäure vorhanden ist [2]).

---

[1]) Graham-Otto, 5. Aufl., II, S. 1226 (1881). — [2]) Crookes, Select Methods.

T i t a n.

Qualitativer Nachweis.

In den meisten Fällen kommt das Titan als Dioxyd, TiO_2, vor, so z. B. in Silicaten, Eisenerzen und anderen Mineralien. In legirtem Zustande befindet es sich im Roheisen und dem Ferrotitan. Die kupferrothen Würfelchen, welche in der Hochofenschlacke und im Roheisen zuweilen gefunden werden, bestehen aus Cyantitan-Stickstofftitan, $3\,Ti_3N_2 + Ti(CN)_2$.

Die Hydroxyde des Titans (Titansäure), welche je nach der Darstellung wechselnde Mengen Wasser enthalten, werden durch Glühen in Titandioxyd (gewöhnlich auch Titansäure genannt) übergeführt. Nach dem Glühen löst sich das Dioxyd nur in concentrirter Schwefelsäure und in Fluorwasserstoffsäure. Mit letzterer Säure allein erhitzt, verflüchtigt sich das Oxyd, dagegen nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure (Unterschied von Kieselsäure). Das geglühte Oxyd wird ferner durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in kaltem Wasser löslich. Durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium bildet sich Kaliumtitanfluorid, welches in Wasser schwer, in Salzsäure leicht löslich ist.

Kocht man die sauren Auflösungen in verdünntem Zustande, nachdem man eventuell die grösste Menge der Säure neutralisirt hat, längere Zeit unter Ersetzen des verdunsteten Wassers, so fällt das Titan als weisse, in verdünnter Säure unlösliche, pulverige Metatitansäure aus. Diese Abscheidung, von welcher vielfach Gebrauch gemacht wird, gelingt am besten aus schwefelsaurer Lösung. Der aus salzsaurer Lösung gefällte Niederschlag giebt nur unter Zusatz von Chlorammonium oder einer Säure ein klares Filtrat.

Die sauren Lösungen der Titansäure werden durch Kali- oder Natronlauge, Ammoniak, Schwefelammonium und Baryumcarbonat, unter Bildung eines weissen, gallertartigen Niederschlages von Titansäure gefällt, welcher, im Gegensatz zu der Metatitansäure, nach dem Waschen mit k a l t e m Wasser oder dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Säuren löslich ist. In Kalilauge ist die frisch gefällte Titansäure fast unlöslich. Weinsäure verhindert die genannten Fällungen.

Natriumthiosulfat fällt beim Kochen alles Titan als pulverige, in Säuren unlösliche Metatitansäure.

Natriumphosphat fällt beim Kochen selbst aus stark salzsauren Lösungen fast alles Titan als basisches Phosphat ($TiOHPO_4 + H_2O$).

Wasserstoffsuperoxyd färbt saure Titanlösungen je nach der Menge des vorhandenen Titans, infolge Bildung von Titantrioxyd, TiO_3 [1]), gelb oder orangeroth (s. S. 776). Die Verbindung geht beim Schütteln mit Aether nicht in diesen über, wird aber durch Reductionsmittel (Zinnchlorür, Zinkstaub) zerstört.

Hydroschweflige Säure bewirkt in Titansäurelösungen, selbst bei grosser Verdünnung, eine rothe Färbung, welche ebenfalls nicht vom Aether aufgenommen wird. (R. Fresenius.)

Reductionsmittel wie Zink, Zinn, Natriumamalgam erzeugen in saurer Lösung eine von Titanoxyd (Ti_2O_3) herrührende, violette bis blaue Färbung, welche beim Stehenlassen unter Ausscheidung eines blauen Niederschlages von Titanoxyd verschwindet. Kalilauge oder Ammoniak fällen aus der blauen Lösung blaues Titanhydroxyd aus, welches sich nach einiger Zeit in weisse Titansäure verwandelt.

Die Reduction durch Zink in salzsaurer Lösung findet auch bei Gegenwart von Fluorkalium, aber alsdann unter Grünfärbung der Lösung, statt (Unterschied von Niobsäure).

Titanchloridlösung entsteht entweder durch Glühen des Dioxyds mit Kohle im Chlorstrom oder durch Lösen der gefällten Titansäure in Salzsäure. Je nach der Darstellung zeigen die Lösungen ein verschiedenes Verhalten. Löst man das durch Einwirkung von Chlor erhaltene Chlorid unter Vermeidung der Wärmeentwickelung in Wasser, so entsteht eine schwach opalisirende Lösung, welche sich beim Kochen kaum trübt. Bewahrt man dagegen die Lösung wochenlang auf, so ist sie in Metatitanchloridlösung verwandelt und giebt nun beim Kochen eine starke Fällung.

Die unveränderte Lösung wird durch Schwefelsäure oder Oxalsäure nicht gefällt, die veränderte dagegen wohl.

Metatitanchloridlösung entsteht auch, wenn man die durch Schmelzen von Dioxyd mit Kaliumhydrosulfat erhaltene Schmelze in kaltem Wasser löst, die Titansäure durch Ammoniak ausfällt, und nach dem Waschen mit kaltem Wasser in wenig Salzsäure auflöst.

Schmelzt man Titandioxyd mit Alkalicarbonaten und laugt die Schmelze mit kaltem Wasser aus, so bleibt saures titansaures Alkali zurück, welches, mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt, eine klar bleibende Lösung giebt. Aus der Lösung in 36 procentiger Salzsäure scheidet sich mit der Zeit gallertartige Titansäure aus.

Reine Titansäure färbt die Phosphorsalz- oder Boraxperle in der Oxydationsflamme nicht; bei anhaltendem Erhitzen in der Reductions-

---

[1]) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 370 (1888).

flamme erscheint die Perle heiss gelb, kalt violett, und auf Zusatz von etwas Eisenvitriol blutroth.

Verfährt man nach Lüdeking in der Art, dass man eine titanhaltige Substanz mit etwas Natriumcarbonat in der Oese eines dünnen Platindrahtes in der leuchtenden Spitze der Bunsenflamme so lange erhitzt, bis alles Natron verflüchtigt ist, so bildet sich, infolge der Einwirkung des im Gase enthaltenen Cyans, die kupferrothe Verbindung Cyantitan-Stickstofftitan (s. oben).

Qualitative Trennung des Titans.

Befolgt man bei der Untersuchung einer Lösung den qualitativen Analysengang, so fällt die Titansäure mit den Hydroxyden und Sulfiden der Schwefelammoniumgruppe aus. Durch Schmelzen des Niederschlages mit Kaliumhydrosulfat und Auslaugen der Schmelze mit kaltem Wasser geht die Titansäure in Lösung und kann alsdann, nachdem man das Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reducirt hat, durch längeres Kochen der verdünnten Lösung niedergeschlagen werden; letztere Operation wird durch Einleiten von Kohlensäure befördert. Die fernere Prüfung des Niederschlages geschieht durch die Phosphorsalzperle oder in der salzsauren Lösung mittelst Wasserstoffsuperoxyd.

Die Trennung des Titans von Eisen kann auch durch Kochen der verdünnten, das Eisen als Oxydsalz enthaltenden Lösung mit Natriumthiosulfat bewirkt werden.

In einer Eisen, Mangan etc. enthaltenden Lösung lässt sich Titansäure auf einfachere Art nachweisen, indem man die Lösung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und darauf nach und nach mit Kalilauge versetzt. Der Titanniederschlag löst sich unter diesen Umständen im Ueberschuss des Alkalis auf. Filtrirt man nun die Oxyde ab, so geben sich beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure grössere Mengen Titan sofort durch die charakteristische Gelbfärbung zu erkennen. Bei kleineren Mengen verdampft man das angesäuerte Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und prüft mit Wasserstoffsuperoxyd [1].

Der Titangehalt eines Minerals kann direct erkannt werden, indem man etwa 0,1 g der fein gepulverten Probe mit dem doppelten Gewicht an Fluornatrium und etwa 3 g Natriumhydrosulfat schmelzt, die Schmelze mit kaltem Wasser auslaugt und in dieser Lösung die Titanreactionen vornimmt.

Hat man behufs Prüfung auf Titan in einer kieselsäurehaltigen Substanz die Kieselsäure entweder direct durch Zersetzen mit Säure oder nach dem Aufschliessen mit Alkalicarbonat abgeschieden, so kann beim Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure die Titansäure theils

[1] Classen, loc. cit.

bei der unlöslichen Kieselsäure verbleiben, theils sich in der Salzsäure lösen. Letzteres findet namentlich bei Gegenwart von viel Eisenchlorid statt. Ebenso befördern die Chloride von Aluminium, Magnesium und Calcium die Löslichkeit der Titansäure in Salzsäure. Um die bei der Kieselsäure verbliebene Titansäure zu finden, verjagt man die Kieselsäure durch Erhitzen mit Flusssäure und Schwefelsäure, schmelzt den Rückstand mit Kaliumhydrosulfat und behandelt die Schmelze, wie oben angegeben.

Der in Lösung gegangene Theil findet sich bei dem Niederschlage der Schwefelammoniumgruppe oder in der durch Ammoniak erhaltenen Fällung und wird, wie oben beschrieben, nachgewiesen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Titans.

Das Titan wird immer als Titansäure gefällt und nach dem Glühen des Niederschlages als Dioxyd gewogen. Die Art der Fällung richtet sich nach den gleichzeitig vorhandenen anderen Körpern.

Fällt man mit Ammoniak, so fügt man nur einen geringen Ueberschuss desselben hinzu. Das Auswaschen des gallertartigen Niederschlages bewirkt man in der Hauptsache am besten durch Decantation. Bei einem Gehalt der Lösung an Schwefelsäure muss das Glühen unter Zufügen von etwas Ammoniumcarbonat geschehen. Da die geglühte Titansäure etwas hygroskopisch ist, so ist die Wägung so rasch wie möglich auszuführen.

Die aus schwefelsaurer Lösung, oder aus der wässerigen Lösung der durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat erhaltenen Masse, durch Kochen gefällte Metatitansäure ist leichter auszuwaschen. Die Lösung muss stark verdünnt, durch Ammoniakzusatz vom grössten Theile der freien Säure befreit sein und das Kochen mehrere Stunden lang fortgesetzt werden. Zur grösseren Sicherheit kocht man das Filtrat nach weiterem Abstumpfen der Säure nochmals.

Die Fällung kann auch durch Kochen mit Natriumthiosulfat bezw. durch Natriumacetat bewirkt werden, wie weiter bei der Trennung von Eisen und Aluminium ausgeführt wird.

Eine colorimetrische Bestimmung der Titansäure siehe S. 776.

Quantitative Trennung des Titans.

Da die Titansäure aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, so kommen nur die Trennungen von den einzelnen Körpern der anderen Gruppen in betracht.

Von Zink, Mangan, Kobalt. Man versetzt die Lösung mit Weinsäure, übersättigt mit Ammoniak und fällt die Metalle durch Schwefelammonium. Aus dem Abdampfrückstande des Filtrats kann die Titansäure durch Glühen abgeschieden werden.

Man kann auch die Lösung, nach annäherndem Neutralisiren mit Natriumcarbonat, mit Natriumacetat versetzen und kurze Zeit kochen, wodurch Metatitansäure gefällt wird. Letztere Trennung ist auch auf Nickel anwendbar.

Soll die Trennung des Titans von Eisen durch Kochen der Lösung bewirkt werden, so muss das Eisen als Oxydul vorhanden sein, weil sonst die gefällte Titansäure eisenhaltig wird. Die Reduction kann durch wässerige schweflige Säure, von welcher man auch während des Kochens kleine Mengen zufügt, geschehen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Im Filtrate fällt man das Eisen, nach vorheriger Oxydation, durch Ammoniak.

Die Trennung sehr geringer Mengen Titansäure von viel Eisen lässt sich vortheilhaft nach dem Rothe'schen Verfahren (S. 495) bewirken.

Trennung der Titansäure von Aluminium und Eisen nach Gooch[1]).

Die Methode beruht auf der Löslichkeit der Thonerde und der Unlöslichkeit der Titansäure in genügend starker, kochender Essigsäure. Die Abscheidung des Eisens muss, wie unten gezeigt wird, vorhergegangen sein.

Man versetzt die, Thonerde und Titansäure enthaltende Lösung mit so viel Essigsäure, dass 7 bis 11 Volumprocente Essigsäurehydrat vorhanden sind, ausserdem mit einer genügenden Menge Natriumacetat, um alle stärkeren Säuren an Natrium zu binden, erhitzt die 400 ccm betragende Lösung rasch zum Kochen und erhält sie kurze Zeit bei dieser Temperatur. Der Niederschlag wird auf einem Filter von schnell filtrirendem Papier mit 7 procentiger Essigsäure ausgewaschen.

Um denselben von noch beigemengter Thonerde zu reinigen, schmelzt man ihn sammt der Filterasche mit Natriumcarbonat zusammen, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus und schmelzt den Rückstand nochmals mit etwas Natriumcarbonat. Die Schmelze löst man im Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen auf und giesst die erhaltene klare Lösung nach dem Abkühlen in 100 ccm kaltes Wasser. Zu der klar bleibenden Flüssigkeit fügt man Ammoniak bis eben zur alkalischen Reaction und löst den entstandenen Niederschlag in einer Menge verdünnter Schwefelsäure, welche 2,5 g reiner Säure entspricht.

Die so erhaltene klare Lösung wird nochmals der ursprünglichen Behandlung unterworfen, das heisst mit 20 g Natriumacetat und so viel Essigsäure versetzt, dass die Menge derselben 7 bis 11 Volumprocente Essigsäurehydrat beträgt, und gekocht.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 242 (1887).

Die ausgeschiedene Titansäure wird mit 7 procentiger Essigsäure und schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Ist Eisenoxyd neben Thonerde und Titansäure vorhanden, so scheint das entstehende Ferriacetat die vollständige Ausscheidung der Titansäure zu verhindern. Man versetzt in diesem Falle die Lösung mit Weinsäure, macht schwach ammoniakalisch und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei aber die Lösung unmittelbar vor der Filtration noch ammoniakalisch sein muss. Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die noch heisse Lösung zur Zerstörung der Weinsäure so lange mit Chamäleonlösung versetzt, bis sich reichlich braunes Manganhydroxyd ausscheidet. Eine bleibende Ausscheidung von Manganhydroxyd beginnt erst, nachdem alle Weinsäure oxydirt ist, wenn also die Chamäleonlösung auf die, neben Kohlensäure und Wasser, intermediär gebildete Ameisensäure oxydirend einwirkt.

Nachdem der Manganniederschlag durch Zusatz von Natriumhydrosulfit wieder gelöst und die überschüssige schweflige Säure weggekocht ist, kann die Trennung von Thonerde und Titansäure, wie oben beschrieben, bewirkt werden:

Von Chrom scheidet man die Titansäure durch anhaltendes Kochen der schwefelsauren Lösung.

Eine schnelle und vollständige Trennung des Titans von Wolfram wird nach Defacqz[1]) in folgender Weise erzielt. Man mengt das Gemisch der beiden Säuren oder die zerkleinerte Legirung der beiden Elemente mit dem sieben- bis achtfachen Gewicht einer Mischung von 8 Thln. Kaliumnitrat und 2 Thln. Kaliumcarbonat und schmelzt 20 bis 30 Minuten lang bei dunkler Rothgluth im Platintiegel, wodurch das Wolfram in lösliches Kaliumwolframat verwandelt wird. War metallisches Titan vorhanden, so wird dasselbe zu Titansäure oxydirt. Das Einhalten dieser Schmelzbedingungen ist wichtig. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Man nimmt wieder mit Wasser auf und wäscht das unlösliche saure Kaliumtitanat zuerst durch Decantation, nachher auf dem Filter mit einer Ammoniumnitratlösung aus. Die Anwendung dieser Waschflüssigkeit, sowie das Verdampfen der mit Wasser behandelten Schmelze ist erforderlich, um ein klares Filtrat zu erhalten.

In dem Filtrate fällt man das Wolfram als Mercurowolframat (S. 222).

Den unlöslichen Rückstand schmelzt man mit Kaliumhydrosulfat und bestimmt die Titansäure wie gewöhnlich.

---

[1]) Compt. rend. 123, 823 (1896).

Trennung des Titans von Zinn.

Das Princip der von Haas[1]) angegebenen Trennungsmethode besteht darin, das Gemenge von Zinndioxyd und Titandioxyd im Wasserstoffstrome zu glühen, wodurch ersteres vollständig zu metallischem Zinn reducirt wird. Das Titandioxyd wird hierbei ebenfalls angegriffen und wahrscheinlich ganz oder theilweise in eine niedere Oxydationsstufe übergeführt, was sich daran zu erkennen giebt, dass, wenn man den Versuch mit Titandioxyd allein ausführt, die weisse resp. beim Glühen gelbe Farbe desselben in Grau bis Violett übergeht. Beim nachfolgenden Kochen mit verdünnter Salzsäure, behufs Lösung des Zinns, wird diese niedere Oxydationsstufe des Titans jedoch wieder in das weisse Oxyd übergeführt.

Zur Ausführung der Methode bringt man das Gemisch der beiden Oxyde in eine trockene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase von 15 bis 20 cm Länge, leitet trockenes Wasserstoffgas hindurch, glüht eine Viertelstunde lang über der Bunsenflamme und lässt im Wasserstoff erkalten. Die grau aussehende Masse wird mit etwas Wasser in ein Becherglas gespült und die Röhre von den anhaftenden Theilen durch Betupfen mit verdünnter Salzsäure, und Nachspülen mit Wasser befreit. Alsdann fügt man etwa 30 ccm Salzsäure von 20 Proc. hinzu und erhält die Flüssigkeit bei bedecktem Glase eine halbe Stunde lang in gelindem Kochen. Nach dem Abkühlen wird filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen.

Zur Abscheidung des Zinns wird das Filtrat neutralisirt, schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nachdem das Schwefelzinn in der Wärme sich abgesetzt hat, filtrirt man es ab, wäscht es mit Wasser, dem etwas Ammoniumacetat zugesetzt wurde, aus, trocknet und entfernt es so vollständig wie möglich vom Filter. Das Schwefelzinn und die Filterasche bringt man in die Reductionsröhre und glüht von neuem im Wasserstoff, wodurch, nach besonderen Versuchen von Haas, das Schwefelzinn vollständig zu Zinn reducirt wird. Zur Bestimmung des Zinns als Oxyd spült man das Metall mit Hülfe von etwas verdünnter Salpetersäure in einen geräumigen Porcellantiegel, verdampft zur Trockne, nimmt mit einigen Tropfen Salpetersäure und heissem Wasser auf, filtrirt das Zinnoxyd ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt.

Was die Bestimmung der Titansäure betrifft, welche bei der Behandlung mit Salzsäure nach der ersten Reduction zurückblieb, so kann man dieselbe nach der von Levy[2]) angegebenen Methode ausführen und folgendermaassen verfahren.

Man schmelzt die Titansäure mit etwa der 20 fachen Menge von Kaliumhydrosulfat längere Zeit im Platintiegel, übergiesst die erkaltete

---

[1]) Inaug.-Dissert., Erlangen. — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 16, 56 (1887).

Schmelze mit ungefähr 100 ccm Wasser und giebt allmählich 25 bis 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) hinzu. Unter häufigem Umrühren erhält man nach etwa sechs Stunden eine klare Lösung der Schmelze, die man alsdann so lange mit Natriumcarbonat versetzt, bis ein entstehender Niederschlag sich eben noch auflöst. Die Lösung wird auf 400 ccm verdünnt und mit 2 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, so dass also 0,5 Proc. freie Säure vorhanden ist. Darauf wird die Lösung sechs Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, die ausgeschiedene Titansäure abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Diese Methode lässt sich auch auf titanhaltige Substanzen anwenden, welche ein Alkali oder Magnesium-, Zink-, Aluminium- oder Kupferoxyd enthalten; Ferrisalze dürfen jedoch nicht zugegen sein.

Da aber das Lösen der Schmelze bei dieser Methode so lange Zeit in Anspruch nimmt, so hat Haas versucht, das Aufschliessen anstatt mit Kaliumhydrosulfat, mit Kaliumcarbonat zu bewirken, und gefunden, dass man eine klare Lösung der Schmelze binnen einer halben Stunde erhält, wenn man statt mit verdünnter Schwefelsäure, vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure versetzt.

Zur Ausführung dieses Verfahrens glüht man den oben bei der Behandlung mit Salzsäure gebliebenen Rückstand im Platintiegel bis zur Veraschung des Filters und schmelzt ihn mit der ungefähr 10fachen Menge Kaliumcarbonat. Die Schmelze wird mit ca. 200 ccm Wasser aufgeweicht und tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zugefügt, bis das saure Kaliumtitanat gelöst ist. Nachdem man die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt hat (wobei die Flüssigkeit aber nicht alkalisch reagiren darf, weil sonst der entstandene Niederschlag nicht so leicht wieder in Lösung zu bringen ist), versetzt man mit 2 g concentrirter Schwefelsäure, verdünnt auf 400 ccm und kocht sechs Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Dieses Kochen geschieht am besten in einer mit einem Uhrglas oder mit einem umgestürzten Trichter bedeckten Porcellancasserole, weil das durch die ausgeschiedene Titansäure bewirkte Stossen die Bechergläser in Gefahr bringt. Die weitere Behandlung der Titansäure ist dieselbe wie vorhin. Um sicher zu sein, dass alle Titansäure abgeschieden ist, kann man das Filtrat messen und nach Zusatz von so viel concentrirter Schwefelsäure, dass wieder 0,5 Proc. derselben vorhanden ist, nochmals kochen.

Bestimmung von Titan und Zinn, bei Gegenwart von Kieselsäure und Eisen.

Haas hat die vorstehend beschriebene Methode auf die Bestimmung der geringen Titan- und Zinnmengen angewandt, welche in Silicaten (Glimmer, Granit) zusammen vorkommen. Da bekanntlich beim Kochen einer schwefelsauren Titanlösung, welche Ferrisalz enthält,

eisenhaltige Titansäure ausfällt, so müssen solche Lösungen, behufs Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul, mit Natriumthiosulfat, schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff behandelt werden; um die Oxydation der durch Schwefelwasserstoff reducirten Lösung zu verhindern, leitet v. d. Pfordten ausserdem einen Kohlensäurestrom durch dieselbe. Nach den Versuchen von Haas lässt sich die Trennung geringer Mengen Titansäure (ca. 0,06 g) von Eisen bequemer in der Weise erreichen, dass man die eisenhaltige Titansäure im Wasserstoff glüht und aus der reducirten grauen Masse das Eisen mit Salzsäure auszieht.

Die Entfernung der Kieselsäure geschieht durch Verflüchtigung derselben mit Fluorwasserstoffsäure.

Man rührt 5 bis 10 g des fein gebeutelten Minerals in einer Platinschale mit etwas Wasser zu einem dicken Brei an, fügt dann so viel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) hinzu, dass der Brei ganz dünnflüssig wird, und erhitzt auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure so lange auf dem Wasserbade, bis alle Kieselsäure verflüchtigt ist und alle Basen in Sulfate verwandelt sind. Danach fügt man noch 10 bis 20 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, dampft vollständig ab und überzeugt sich, ob bei stärkerem Erhitzen der Schale über einer Flamme ein aufgelegtes Uhrglas noch geätzt wird. Der Rückstand muss vollständig frei von Kieselsäure und Flusssäure sein, weil sonst bei der nachfolgenden Reduction im Glasrohre die Masse an das Glas festbackt. Schliesslich erwärmt man den Rückstand mit etwas Wasser und spült den ganzen Inhalt der Schale, ohne etwa ungelöst gebliebene Theile abzufiltriren, in eine Porcellancasserole. Man neutralisirt mit Kali- oder Natronlauge, fügt 2 g concentrirte Schwefelsäure hinzu, wodurch der beim Neutralisiren entstandene Eisenniederschlag wieder gelöst wird, verdünnt auf 400 ccm und kocht sechs Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Der Niederschlag von Zinnsäure und Titansäure wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen; das Filtrat wird von neuem gekocht, nachdem man vorher den Schwefelsäuregehalt desselben wieder auf 0,5 Proc. gebracht hat. Entsteht noch ein Niederschlag, so wird er auf einem besonderen Filter gesammelt und gewaschen. Die beiden Niederschläge, welche alles Zinn und Titan und ausserdem Eisen enthalten, bringt man in einen Porcellantiegel, fügt die Filterasche hinzu und glüht eine Zeit lang schwach bei Luftzutritt. Alsdann spült man den Tiegelinhalt auf ein Filter, wäscht mit etwas heissem Wasser nach, trocknet, glüht nochmals gelinde in einem Porcellantiegel und bringt den Rückstand in das Reductionsrohr (S. 770), in welchem er eine Viertelstunde bis eine halbe Stunde lang im Wasserstoffstrome geglüht wird.

Zur Trennung des Zinns und des Eisens von der Titansäure spült man die reducirte Masse mit Wasser und zuletzt mit Hülfe von etwas verdünnter Salzsäure und des Gummiglasstabes in ein Becherglas, fügt 20 bis 30 ccm 20 proc. Salzsäure hinzu und kocht bei bedecktem

Glase circa eine halbe Stunde lang gelinde. Die Titansäure wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und der Vorsicht halber nochmals der Reduction und darauf folgenden Behandlung mit Salzsäure unterworfen. Bei geringen Mengen ist die zweite Reduction nicht erforderlich; sie ist jedoch anzurathen, weil dadurch zugleich auch der grösste Theil des noch vorhandenen Eisens entfernt wird. Die letzten Spuren Eisen werden bei der unten angegebenen Behandlung der Titansäure abgeschieden.

Zur Bestimmung des Zinns neutralisirt man die beiden salzsauren Filtrate mit Natriumcarbonat und leitet nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure eine Stunde lang Schwefelwasserstoff ein. Nachdem das Schwefelzinn sich in der Wärme abgesetzt hat, filtrirt man es ab, wäscht mit ammoniumacetathaltigem Wasser aus und leitet in das Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff ein, um sich von der vollständigen Fällung zu überzeugen. Das Schwefelzinn wird, wie S. 770 angegeben, reducirt und in Zinnoxyd verwandelt.

Die noch etwas Eisen enthaltende Titansäure glüht man sammt dem Filter im Platintiegel, schmelzt sie nach S. 771 mit Kaliumcarbonat und verfährt zur Abscheidung, wie dort beschrieben wurde.

Um die ausgefällte Titansäure von noch etwa vorhandenen Spuren Eisen zu reinigen, glüht man dieselbe sammt dem Filter im Porcellantiegel bei Luftzutritt, reducirt den Rückstand eine Viertelstunde lang im Wasserstoffstrome und zieht das Eisen durch halbstündiges Kochen mit 20 bis 30 ccm 20 procentiger Salzsäure aus. Die nun eisenfreie Titansäure wird nach dem Abfiltriren mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und im Platintiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

Specielle Methoden.

Trennung von Titan, Chrom, Aluminium, Eisen, Baryum und Phosphorsäure in der Gesteinsanalyse

nach Chatard[1]).

Zur Bestimmung der Kieselsäure und des Eisens wird das Mineral durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden und bestimmt. Den im Filtrate durch Ammoniak erzeugten Niederschlag, welcher die Hydroxyde von Titan, Chrom, Eisen und Aluminium nebst der Phosphorsäure enthält, schmelzt man mit Natriumhydrosulfat, trennt nach dem Lösen

---

[1]) Americ. Chem. Journ. 13, 106 (1891).

der Schmelze die noch vorhandene geringe Menge von Kieselsäure und bestimmt das Eisen, nach der Reduction desselben, durch Titration.

Die Trennung der genannten Oxyde wird in einer zweiten Probe vorgenommen, indem man 2 g des feinen Mineralpulvers im Platintiegel oder in einer Platinschale mit Wasser befeuchtet, Schwefelsäure (1 Thl. Säure und 1 Thl. Wasser) und einen grossen Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure hinzufügt und unter zeitweiligem Umrühren abdampft. Das Abdampfen muss bis zur Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen, aber nicht so weit getrieben werden, dass die Masse sich am Boden des Gefässes fest ansetzt. Zuletzt fügt man einige Tropfen Salpetersäure und eine neue Menge Fluorwasserstoffsäure hinzu, um das Eisen zu oxydiren und die Kieselsäure vollständig zu verflüchtigen. Danach wird weiter bis zum starken Rauchen der Schwefelsäure erhitzt.

Hierauf fügt man 25 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 5) hinzu und erhitzt unter Umrühren, bis dieselbe fast verjagt ist, löst in Wasser, verdünnt, lässt einige Zeit stehen und filtrirt das Baryumsulfat ab (Filtrat A). Da dasselbe noch Chromeisenstein und andere unaufgeschlossene Bestandtheile enthalten kann, so schmelzt man es mit Natriumcarbonat, nimmt die Schmelze mit Wasser auf und filtrirt (Filtrat B). Nachdem man aus dem Rückstande das Baryumcarbonat durch verdünnte Salzsäure ausgezogen hat, schmelzt man das Ungelöste sammt der Filterasche nochmals mit Natriumcarbonat und fügt die salzsaure Lösung der Schmelze zum Filtrate (B). Dieses wird mit Salzsäure angesäuert und, nach Reduction des Chromats, mit dem Filtrate (A) vereinigt.

Die Chlorbaryumlösung wird nach dem Verjagen des Salzsäureüberschusses mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat ebenfalls mit dem Filtrat (A) vereinigt.

Diese Lösung, welche also Eisen und Chrom als Oxyde enthält, wird mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst. Man fügt einige Tropfen Essigsäure hinzu, kocht auf, versetzt mit Ammoniak in sehr geringem Ueberschuss und setzt das Kochen noch einige Minuten lang fort. Da diese Fällung nur den Zweck hat, die bei dem unten folgenden Schmelzprocess schädliche Magnesia und die Hauptmenge der Salze zu entfernen, so braucht der Niederschlag nur oberflächlich ausgewaschen zu werden, jedoch muss man sich durch Prüfung des Filtrates überzeugen, dass die Fällung vollständig war.

Die nun folgende Behandlung des Niederschlages bezweckt die Trennung des Chroms und der Phosphorsäure vom Titan, Aluminium und Eisen. Man löst den Niederschlag in warmer verdünnter Salzsäure, äschert das Filter in einem geräumigen Platintiegel ein und verdampft in demselben Tiegel die salzsaure Lösung bis zur teigigen Beschaffenheit. Nachdem man die Salze in möglichst wenig Wasser gelöst hat, fügt man unter gutem Umrühren wasserfreies Natrium-

carbonat in kleinen Mengen hinzu, trocknet und erhitzt eine halbe Stunde lang zum Schmelzen. War die Magnesia entfernt und eine gleichförmige Mischung mit der Soda hergestellt worden, so erhält man eine klare Schmelze, welche man beim Erkalten auf die Tiegelwandung vertheilt. Darauf fügt man eine geringe Menge Natriumnitrat zur vollständigen Oxydation des Chroms hinzu, bringt rasch zum Schmelzen und unterhält dasselbe nicht länger als fünf Minuten. Die erkaltende Schmelze breitet man wieder auf die Tiegelwand aus und kühlt durch Aufblasen eines Luftstromes rasch ab. Danach wird die Masse mit Wasser gekocht, bis sie vollständig zerfallen ist, die Lösung filtrirt und der Rückstand, welcher nun alles Titan, neben Eisen und Aluminium, frei von Chrom und Phosphorsäure enthält, gut ausgewaschen.

Zur Bestimmung der Titansäure wird der Rückstand zunächst in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, die Filterasche mit Natriumhydrosulfat geschmolzen, die wässerige Lösung der Schmelze zur salzsauren Lösung gefügt und die Trennung des Titans von Eisen und Thonerde nach der Methode von Gooch (S. 768) mit folgender, von Chatard benutzten Abänderung vorgenommen. Nachdem die Weinsäure durch Chamäleon zerstört und das Manganhydroxyd durch Ammoniumhydrosulfit wieder in Lösung gebracht ist, wird Ammoniak in geringem Ueberschuss, alsdann sofort Essigsäure in grossem Ueberschuss hinzugefügt und auf Zusatz von schwefliger Säure gekocht. Der Titanniederschlag, welcher noch etwas Thonerde enthält, wird abfiltrirt und mit Wasser, dem man etwas schweflige Säure und Essigsäure zugesetzt hat, ausgewaschen, wodurch man ihn frei von Mangan erhält und gleichzeitig die grossen Flüssigkeitsmengen beseitigt hat, so dass die nun nach Gooch auszuführende Abscheidung bequemer wird. Vor der endgültigen Fällung des Titans muss das gewöhnlich vorhandene Platin durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt werden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure neben dem Chrom und Aluminium wird die Lösung erhitzt und vorsichtig so lange mit Ammoniumnitrat versetzt, als noch Fällung von Aluminiumphosphat erfolgt. Die Fällung der Phosphorsäure scheint vollständig zu sein, aber etwas Aluminium bleibt in der Chromlösung. Der Niederschlag wird nach dem Absetzen durch Decantiren und Filtriren von der Lösung getrennt und mit Ammoniumnitrat gewaschen, bis die gelbe Farbe der Chromlösung verschwunden ist. Alsdann löst man ihn in verdünnter Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure mit Molybdänlösung.

Die chromsäurehaltige Lösung, welche nach Abfiltriren des Aluminiumphosphats erhalten wurde, und die, wie erwähnt, noch etwas Aluminium enthält, wird angesäuert, gekocht, mit Ammoniak neutralisirt und mit frisch bereitetem Schwefelammonium gefällt. Der einigemal gewaschene Niederschlag wird unter Erwärmen in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung concentrirt und mit Kaliumchlorat gekocht, wonach der Ueberschuss der Säure durch Verdampfen bis fast

zur Trockne entfernt wird. Man verdünnt mit kaltem Wasser und fügt einen geringen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von Natriumhydrocarbonat hinzu, wodurch die letzten Spuren der Thonerde gefällt werden. Letztere werden nach dreistündigem Stehen abfiltrirt und mit mässig verdünnter kalter Lösung von Natriumhydrocarbonat gewaschen. Im Filtrate wird Chrom, nach Ansäuern und Reduction des Chromats, durch Schwefelammonium gefällt, und nachdem man es durch Lösen und Wiederfällen von Alkali gereinigt hat, schliesslich als Chromoxyd gewogen.

Die beschriebene, von Baubigny angegebene Trennung des Aluminiums von Chrom eignet sich gut bei Abwesenheit von Eisen und Anwesenheit von nur geringen Mengen von Aluminium. Ist dagegen Eisen zugegen, so geht etwas davon in die Chromlösung über; ferner kann bei Gegenwart von viel Aluminium das Chromat nicht vollständig aus dem voluminösen Thonerdeniederschlag ausgewaschen werden.

Jones[1]) hat ein Titan und Chrom enthaltendes Mineral, welches wegen eines starken Magnesia- und Thonerdegehaltes sich nach der vorstehend beschriebenen Methode durch Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure nur schwierig zersetzen liess, leicht durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Druck aufgeschlossen. Man bringt 2 g des Minerals mit 20 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure in eine Druckflasche und erhitzt in einem gewöhnlichen Luftbade zwei Stunden lang bei 200°. Durch Wägen des geringen Rückstandes nach dem Glühen und Verflüchtigung der Kieselsäure als Fluorsilicium, erhält man den Gehalt an ungelöster Kieselsäure. Gleich gute Aufschliessung wird durch längeres Erhitzen bei einer weniger hohen Temperatur erhalten. Diese Arbeitsweise hat vor dem Aufschliessen mit Kaliumhydrosulfat den Vorzug, keine fremden Salze einzuführen.

Da aber das Glas angegriffen werden kann, so empfiehlt es sich, die Aufschliessung in dem von Jannasch construirten Platingefäss (S. 639) zu vollziehen.

Colorimetrische Bestimmung des Titans

nach Weller[2]).

Die Grundlage der Methode bildet die von Schönn angegebene Reaction, welche darin besteht, dass saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffsuperoxyd, infolge Bildung von Titantrioxyd (vergl. S. 765), sich gelb bis tief rothgelb färben. Nach Weller färbt sich 1 ccm einer schwefelsauren Lösung von Titansäure durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd noch bei einem Gehalte von 0,1 mg Titansäure sehr deutlich hellgelb. In saurer Lösung zeigen nur wenige andere Substanzen ein ähnliches Verhalten, z. B. Vanadinsäure und Molybdänsäure. Letztere Körper dürfen daher, eben so wenig wie Chromsäure, zugegen sein.

---

[1]) Chem. News 65, 8 (1892). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 410 (1884).

Zur Ausführung der Methode bereitet man sich aus gewogenen Mengen von reinem Titanfluorkalium, nach Zersetzung derselben durch Schwefelsäure im Platintiegel, Zusatz einiger Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd und Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen Normallösungen, welche in 1 ccm 0,002 g, 0,001 g, 0,0005 g und so weiter bis 0,000 02 g Titansäure enthalten. Man bringt eine solche Lösung in das Vergleichsgefäss eines Colorimeters, füllt alsdann von der zu untersuchenden, mit einigen Cubikcentimetern Wasserstoffsuperoxyd versetzten und auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Lösung ein gemessenes Volumen in das andere Gefäss und verdünnt diese letztere Lösung, bezw. verändert die Höhe der Schicht so lange, bis Farbengleichheit erzielt ist.

Am besten eignen sich zum Vergleiche die hellgelben Farbentöne.

Da die Färbung der Normallösungen mit der Zeit, besonders durch die Wirkung des directen Sonnenlichtes abnimmt, so hält man am besten eine concentrirtere Titansäurelösung von bekanntem Gehalt vorräthig und stellt aus dieser nach Bedarf die Normallösung her.

Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure können in ziemlich grosser Menge bis zu 10 bis 15 ccm zugegen sein, ohne die Genauigkeit der Bestimmung zu beeinflussen; ähnliches gilt von Kalium und Ammoniumsalzen; kleine Mengen Eisen schaden nicht bei der starken Verdünnung der Lösung. Die Titansäure lässt sich nach dieser Methode auch neben Zirkonerde bestimmen. Dagegen warnt Hillebrand[1]) vor dem Gebrauch von fluorhaltigem Wasserstoffsuperoxyd. Ein geringer Gehalt an Flusssäure oder an Kieselfluorwasserstoff, wie er sich in manchen Handelspräparaten findet, schwächt die gelbe Färbung oder verhindert sie gänzlich.

Auf die störende Wirkung der Fluorwasserstoffsäure hatte schon Jackson[2]) hingewiesen. Nach Letzterem stellt ein grösserer Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Empfindlichkeit wieder her.

Dunnington[3]) fand mittelst der Weller'schen Methode zu wenig Titansäure, wenn er die durch Schmelzen mit Natriumhydrosulfat erhaltene Masse in Wasser ohne, oder auf zu wenig Säurezusatz löste. Andererseits wurde ebenfalls zu wenig gefunden, wenn eine schwach saure Lösung von Titansulfat in verdünntem Zustande bis zur theilweisen Ausscheidung der Titansäure gekocht und letztere, die Metatitansäure, durch Zusatz von Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wurde.

Aus dem letzteren Versuche ist zu schliessen, dass ein Gehalt der Lösung an Metatitansäure durch Wasserstoffsuperoxyd nicht oder nicht vollständig angezeigt wird. Ist dieses der Fall, so ist anzunehmen, dass beim Lösen der Hydrosulfatschmelze in Wasser, infolge Lösung der vorhandenen freien Schwefelsäure, genügend Wärme entwickelt wird, um einen Theil der Titansäure in Metatitansäure umzuwandeln,

---

[1]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. **17**, 718 (1895). — [2]) Crookes, Select Methods, 2. Aufl. (1886). — [3]) Ibid., 3. Aufl. (1894).

die, wenn sie auch wieder in Lösung geht, doch nicht durch das Wasserstoffsuperoxyd angezeigt wird.

Dunnington löst daher die Schmelze nicht in reinem Wasser, sondern in solchem, welches wenigstens 5 Proc. Schwefelsäure enthält. Dieser Säuregehalt genügt, um beim Lösen der Schmelze, selbst bei eintretender Erhitzung, die Ausscheidung von Metatitansäure zu verhindern. Die Resultate fallen nach diesem Verfahren in Uebereinstimmung mit der Gewichtsanalyse aus.

Technische Analyse des Ferrotitans
nach Ziegler[1]).

Man schmelzt $^1/_2$ g der gepulverten und gebeutelten Legirung mit Natriumhydrosulfat, wobei man, um die Bildung schwer löslicher basischer Sulfate zu vermeiden, die Temperatur nicht zu hoch steigern darf. Die Schmelze wird in kaltem Wasser aufgelöst, die gewaschene Kieselsäure geglüht und gewogen. Da dieselbe nicht rein ist, muss sie mit Schwefelsäure und Flusssäure abgeraucht und der Rückstand gewogen werden. Blieb jedoch neben der Kieselsäure unzersetzte Substanz zurück, so muss der Rückstand nochmals aufgeschlossen werden.

Die auf ein Liter verdünnte, von Kieselsäure befreite Lösung wird mit Ammoniak zum Theil neutralisirt, mit wässeriger schwefliger Säure versetzt und in bedecktem Gefässe $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang gekocht, wobei man, wenn nöthig, das verdampfte Wasser ersetzt. Alsdann filtrirt man mit Hülfe der Saugpumpe durch ein doppeltes Filter und wäscht mit etwa 4 proc. Essigsäure aus. Das Filtrat, welches die grösste Menge Eisen enthält, und absolut klar sein muss, wird nochmals mit Ammoniak theilweise neutralisirt und auf Zusatz von schwefliger Säure eine Stunde lang gekocht. Ergiebt sich noch eine Fällung von Titansäure, so wird sie mit der Hauptfällung vereinigt.

Die so erhaltene Metatitansäure enthält noch Eisen, weshalb sie nach dem Glühen (sammt dem Filter) nochmals mit Natriumhydrosulfat aufgeschlossen werden muss. Die Lösung wird in gleicher Weise wie nach dem ersten Aufschluss behandelt (wobei man sie auch behufs Controlbestimmung in zwei Theile theilen kann) und liefert nun, wenn richtig gearbeitet wurde, einen rein weissen Niederschlag. Wäre dies nicht der Fall, so müssten Aufschliessung und Fällung wiederholt werden.

Während des Glühens, welches zur Entfernung der hartnäckig zurückgehaltenen Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Ammoniumcarconat geschehen muss, färbt sich die Titansäure tief citronengelb bis fast orange, und dieselbe behält auch nach dem Glühen eine dunkle Färbung, selbst wenn der Eisengehalt nach dem Schmelzen mit Natriumhydrosulfat nur eben noch durch Rhodankalium nachweisbar ist. Ziegler macht

[1]) Dingl. polyt. Journ. 279, 166 (1891).

bei dieser Gelegenheit auf die nicht übereinstimmenden Angaben bei verschiedenen Autoren, betreffend die Farbe der Titansäure, aufmerksam.

In bezug auf die Abscheidung der Titansäure aus der Sulfatschmelze bemerkt Ziegler, dass er mit schwefliger Säure bessere Resultate erhielt als mit Schwefelwasserstoff.

Baskerville[1]) erhielt durch schweflige Säure eine bessere Trennung vom Eisen, wenn Titan und Eisen in Form von Chloriden, als wenn dieselben in Form von Sulfaten in Lösung waren. Der Niederschlag soll sofort eisenfrei und leicht filtrirbar sein.

Zur Titansäurebestimmung macht Ziegler noch folgende Bemerkungen.

$^1/_2$ g Ferrotitan zersetzt sich mit wässeriger Flusssäure bei gelinder Wärme in etwa zwei Stunden.

Schmelzendes Natriumnitrat nimmt aus Ferrotitan kein Titan auf.

Trübes Filtriren der Titansäure kann durch Zusatz von Chlorammonium oder von aufgeschlämmtem Filtrirpapier (von bekanntem Aschengehalt) zur Lösung verhindert werden.

Metatitansäure ist in Cyankalium, Rhodankalium, Aluminiumnitrat und Kaliumoxalat unlöslich oder fast unlöslich.

Um bei der Bestimmung von Titansäure in Eisenerzen das gesammte Titan im unlöslichen Rückstande zu behalten, setzt man nach Arnold beim Lösen des Erzes etwas Ammoniumphosphat hinzu, für den Fall, dass das Erz keine genügende Menge Phosphorsäure enthält. Das Titan bleibt alsdann vollständig als unlösliches Eisenphosphotitanat zurück. Von diesem Princip ausgehend verfährt Morgan[2]) wie folgt.

Man versetzt die abgewogene Erzprobe mit 1 g Ammoniumphosphat, welches man in wenig Wasser aufgelöst hat, löst in Salzsäure, dampft nach vollständiger Zersetzung ab und trocknet scharf. Man löst in Salzsäure, verdünnt, filtrirt und wäscht den Rückstand mit warmer verdünnter Salzsäure und zuletzt mit kaltem Wasser aus, bis alles Eisen entfernt ist. Nachdem der Rückstand sammt Filter im Platintiegel geglüht wurde, schmelzt man ihn mit der zehnfachen Menge Kaliumcarbonat, laugt die Schmelze mit wenig heissem Wasser aus und wäscht das Zurückbleibende mit heissem Wasser gut aus. Man glüht wieder im Platintiegel sammt dem Filter und schmelzt mit 6 g Kaliumhydrosulfat eine halbe Stunde lang bei dunkler Rothgluth. Die erkaltete Schmelze wird mit 10 ccm Chlorwasserstoffsäure und 50 ccm schwefliger Säure aufgenommen, der Rückstand abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Zu dem verdünnten Filtrat setzt man eine Lösung von 20 g Natriumacetat, danach ein Sechstel des Volumens Essigsäure und kocht einige Minuten lang. Die ausgeschiedene Titansäure wird nach dem Absetzen abfiltrirt, mit Essigsäure enthaltendem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

---

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 16, 427 (1894). — [2]) Chem. News 75, 134 (1897).

Um nach dieser Methode Titan in Roheisen zu bestimmen, löst man letzteres auf Zusatz von Ammoniumphosphat in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, verdampft scharf zur Trockne, verdampft den Rückstand nochmals mit Salzsäure zur Trockne, filtrirt und verfährt wie oben angegeben. Bei phosphorhaltigem Roheisen ist der Phosphatzusatz nur dann nöthig, wenn viel Titan zugegen ist.

Auffindung und Bestimmung von Titan und Vanadin in Basalten

nach Roussel.

Das fein gepulverte Mineral wird mit dem dreifachen Gewicht an Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgeweicht, zur Trockne verdampft, 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, mit angesäuertem Wasser aufgenommen und filtrirt, wobei die Hauptmenge der Titansäure bei der Kieselsäure verbleibt, während ein Theil in Lösung geht.

Die Kieselsäure wird geglüht und danach 12 bis 18 Stunden lang mit heisser concentrirter Schwefelsäure digerirt; alsdann wird verdünnt und filtrirt. Diese Operation wird wiederholt, die Titansäure in den vereinigten schwefelsauren Lösungen durch Ammoniak gefällt, abfiltrirt und geglüht.

Um den in Lösung gegangenen Theil der Titansäure abzuscheiden, kocht man die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung mit Natriumsulfit (oder schwefliger Säure) und Natriumthiosulfat 20 Minuten lang, filtrirt den aus Thonerde, Titansäure und Schwefel bestehenden Niederschlag ab und verjagt den Schwefel durch Glühen. Alsdann schliesst man den Rückstand, sowie die schon geglühte Titansäure mit concentrirter Salzsäure in ein Glasrohr ein und erhitzt dasselbe, wodurch die Thonerde in Lösung geht und die Titansäure in reinem Zustande zurückbleibt.

Um das Vanadin zu bestimmen, schmelzt man etwa die zwanzigfache Menge derjenigen, die zur Titanbestimmung benutzt wurde, mit Natriumcarbonat und fügt etwas Salpeter hinzu. Die Schmelze wird mit einer grossen Menge siedenden Wassers behandelt, das Unlösliche abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Das durch Verdampfen concentrirte Filtrat wird auf Zusatz von Ammoniumcarbonat gekocht und filtrirt, worauf man die Lösung mit Schwefelammonium versetzt und zwei bis drei Tage der Ruhe überlässt. Ein Vanadingehalt giebt sich alsdann an der schön rothen Farbe der Lösung zu erkennen. Man filtrirt den Sulfidniederschlag ab und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wodurch Vanadiumsulfid, nebst Schwefel, abgeschieden wird. Nach vorsichtigem Erhitzen, zur Verjagung des Schwefels, kann der Rückstand als VS_2 gewogen werden[1]). Andere Methoden zur Bestimmung des Vanadins in dem Sulfidniederschlage sind bei Vanadin angegeben.

[1]) Crookes, Select Methods, S. 138.

Baryum.

Qualitativer Nachweis.

Derselbe gründet sich fast immer auf die Bildung des durch Schwefelsäure oder Sulfatlösungen erzeugten Niederschlages von Baryumsulfat. In Wasser ist der Niederschlag fast unlöslich; in verdünnter Salz- und Salpetersäure ist derselbe nicht ganz unlöslich, in den concentrirten Säuren löst er sich merklich. In stark sauren, sehr verdünnten Lösungen bildet er sich nicht sofort. In concentrirten Lösungen von Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalzen ist das Baryumsulfat merklich löslich, die Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure oder von Sulfaten vermindert die lösende Wirkung der genannten Salze erheblich.

Zur Erkennung geringer Baryummengen in grossen Mengen von Lösung wird häufig Gypslösung benutzt. Diese Fällung kann durch grössere Mengen von Chlorcalcium gänzlich verhindert werden.

Baryumsulfat wird durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten leicht in Baryumcarbonat und Alkalisulfat zerlegt. Kochen mit Alkalicarbonat bewirkt nur eine theilweise Umsetzung, weil das gebildete Baryumcarbonat beim Kochen mit Alkalisulfat eine Rückzersetzung erleidet. Eine vollständige Zerlegung ist daher nur möglich, wenn die Lösung mehrmals abgegossen und durch frische Alkalicarbonatlösung ersetzt wird.

Kalte Lösungen von Alkalihydrocarbonaten, sowie von Ammoniumcarbonat, ferner eine kochende Lösung von 1 Thl. Kaliumcarbonat und 3 Thln. Kaliumsulfat zerlegen das Baryumsulfat nicht. Welche Bedeutung dieses Verhalten für die Trennung von Strontium und Calcium hat, wird später erörtert.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in mässig verdünnten Lösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum, $BaSiFl_6$, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Bleibt der Niederschlag in grossen Mengen Flüssigkeit gelöst, so bewirkt der Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol seine vollständige Abscheidung. Salzsäure, Salpetersäure und grössere Mengen von Ammoniumsalzen wirken lösend.

Kaliumchromat und Kaliumdichromat fällen in neutralen Lösungen hellgelbes Baryumchromat, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Ammoniumsalze steigern die Löslichkeit sehr merklich, Essigsäure und Chromsäure (welche bei der Fällung mit Dichromat frei wird) ganz erheblich. Alle diese Löslichkeitsverhältnisse ändern sich ganz, und die Fällung wird eine vollständige, wenn dieselbe durch überschüssiges normales Kaliumchromat bewirkt wird, so dass in der Lösung keine freie Säure, sondern Kaliumdichromat vorhanden ist (Fresenius, s. S. 789). Salzsäure und Salpetersäure lösen das Baryumchromat; Ammoniak schlägt letzteres aus dieser Lösung wieder nieder.

Ammoniak fällt aus Baryumlösungen kein Baryumhydroxyd aus; bei Zutritt der Luft scheidet sich allmählich Baryumcarbonat ab.

Kali- oder Natronlauge (kohlensäurefreie) fällen nur aus concentrirten Baryumlösungen weisses, voluminöses Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2 + 8 H_2O$, leicht löslich auf Zusatz von Wasser.

Ammonium-, Kalium- oder Natriumcarbonat erzeugen einen weissen Niederschlag von Baryumcarbonat, der beim Stehen, rascher beim Erhitzen krystallinisch wird. In stark verdünnten, viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen entsteht kein Niederschlag, weil Baryumcarbonat in Salmiak merklich löslich ist. In reinem Wasser ist der Niederschlag sehr wenig, in kohlensäurehaltigem merklich, als Baryumhydrocarbonat löslich. Da das feste Ammoniumcarbonat Ammoniumhydrocarbonat enthält, so muss die Lösung dieses Reagens mit Ammoniak versetzt werden, um das Freiwerden von Kohlensäure bei der Reaction zu verhüten. Durch überschüssige Kohlensäure in Lösung gehaltenes Baryumcarbonat fällt beim Kochen wieder aus.

Natriumphosphat fällt weisses, flockiges Baryumphosphat, $BaHPO_4$, welches in Chlorammonium etwas, in Säuren vollkommen löslich ist. Beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Ammoniak fällt normales Baryumphosphat, $Ba_3(PO_4)_2$, aus.

Ammoniumoxalat erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, pulverigen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von Baryumoxalat, welcher, frisch gefällt, auch in Oxalsäure und Essigsäure löslich ist. Aus letzteren Lösungen scheidet sich nach einiger Zeit krystallinisches Baryumhydroxalat, $BaH_2(C_2O_4)_2$, ab. In sehr verdünnten Lösungen entsteht durch Ammoniumoxalat kein Niederschlag.

Baryumnitrat und Chlorbaryum sind in starkem Alkohol fast, in einer Mischung von gleichen Volumen absolutem Alkohol und Aether ganz unlöslich. Dieselben Salze sind in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure unlöslich und fallen daher auf Zusatz von viel Säure zu der wässerigen Lösung aus; die Niederschläge verschwinden wieder beim Verdünnen mit Wasser.

Am Platindraht in die Flamme gebracht, färben die löslichen Baryumsalze dieselbe gelbgrün; dasselbe geschieht durch Baryumcarbonat

und -sulfat. Baryumphosphat und durch Säure zersetzbare Silicate müssen vorher mit Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtet werden. Die gelbgrüne Flamme erscheint, durch grünes Glas betrachtet, blaugrün. Da Strontium- und Calciumsulfat die Flamme nur sehr schwach färben, so lässt sich Baryum auch in einem Gemisch der drei Sulfate ohne weiteres durch Flammenfärbung erkennen.

Platindraht enthält oft Spuren von Baryum und muss daher vor der Anwendung allein geprüft werden; diese Prüfung ist besonders beim spectroskopischen Nachweis des Baryums erforderlich. Das Baryumspectrum ist auf der beigegebenen Spectraltafel abgebildet.

Die qualitative Trennung des Baryums lässt sich von fast allen vorhergehenden Metallen durch Schwefelsäure in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung bewirken. Zur Trennung von Blei scheidet man dieses in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ab. Nach dem allgemeinen Gange der qualitativen Analyse bleibt Baryum in Lösung, nachdem man die Metalle der Kupfer- und Zinngruppe durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, und nach deren Entfernung, die durch Ammoniak und Schwefelammonium fällbaren Metalle durch diese Reagentien abgeschieden hat. Hierbei ist zu beachten, dass Wolfram und Vanadin, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, in die Schwefelammoniumgruppe übergehen und aus dieser in das baryumhaltige Filtrat gelangen, aus welchem sie durch Ansäuern abgeschieden werden können.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Baryums.

1. Als Baryumsulfat. Man versetzt die heisse, mässig verdünnte, schwach salzsaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, kocht auf und decantirt nach dem Absetzen durch ein Filter. Der Niederschlag wird noch ein- oder zweimal mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zufügt, ausgekocht und zuletzt auf dem Filter mit heissem Wasser bis zur ausbleibenden Chlorreaction im Filtrate ausgewaschen. Calcinirt man den Niederschlag mit dem Filter, so muss der geglühte Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und nochmals geglüht werden. Nach den Versuchen von Marsh[1]) ist die Menge des durch Reduction gebildeten Baryumsulfids beim Glühen im bedeckten Tiegel etwa doppelt so gross als bei offenem Tiegel. Das Glühen darf nicht bei Weissgluth geschehen, weil das Baryumsulfat bei dieser Temperatur Schwefelsäure verliert.

Fehler können entstehen durch einen zu grossen Säuregehalt der Lösung (vergl. S. 781); überschüssige Säure ist daher durch Ammoniak abzustumpfen oder durch Abdampfen zu entfernen. Bezüglich der

[1]) Chem.-Ztg. 13, Rep. 170 (1889).

Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure, welche unbeschadet der Genauigkeit in der Lösung vorhanden sein können, haben die Versuche von R. Fresenius und Hintz[1]) ergeben, dass aus einer 10proc. Salz- oder Salpetersäure die Ausfällung des Baryumsulfats so gut wie vollständig ist, falls relativ viel Schwefelsäure zugefügt wird. In derselben Untersuchung wurde auch der lösende Einfluss einer 10 proc. Chlorammonium-, sowie einer $2\frac{1}{2}$ proc. Chlornatriumlösung als unbedeutend gefunden, wenn nur Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt wird.

Bei Gegenwart grosser Mengen von Alkalisalzen fällt das Baryumsulfat alkalihaltig aus. Um es zu reinigen, löst man den Niederschlag in heisser concentrirter Schwefelsäure auf und verdünnt die Lösung nach dem Erkalten stark mit Wasser, wodurch reines Baryumsulfat erhalten wird. Man kann auch die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdampfen und den Rückstand mit Wasser ausziehen.

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in concentrirter Schwefelsäure kann nach De Koninck[2]) auch dazu dienen, Baryum, wenn es in der Form von Sulfat vorkommt, direct nachzuweisen und zu bestimmen, vorausgesetzt, dass kein Blei vorhanden ist. Man erhitzt die Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure, filtrirt durch ein Asbestfilter und wäscht mit concentrirter Schwefelsäure nach. Beim Verdünnen fällt das Baryumsulfat wieder quantitativ aus. Silicate werden durch concentrirte Schwefelsäure nicht oder nur spurenweise gelöst.

Lösungen oder Baryumverbindungen, welche ausser Baryum keine fixen Bestandtheile enthalten, können durch Abdampfen mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, Verjagen des Säureüberschusses und Glühen des Rückstandes in Baryumsulfat verwandelt werden.

2. Als Baryumcarbonat. Zu der mässig verdünnten, mit Ammoniak versetzten Lösung fügt man Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss, lässt den Niederschlag einige Stunden in der Wärme absitzen, filtrirt und wäscht mit ammoniakalischem Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wird schwach geglüht. In der Weissgluth verliert das Baryumcarbonat Kohlensäure.

Grössere Mengen von Ammoniumsalzen (Chlorid oder Nitrat) steigern die Löslichkeit des Niederschlages.

Baryumsalze mit organischen Säuren können durch directes Glühen im Platintiegel in Carbonat umgewandelt werden. Der Rückstand muss, zur Ueberführung von etwa gebildetem Oxyd in Carbonat, mit Ammoniumcarbonat befeuchtet und von neuem geglüht werden.

3. Als Kieselfluorbaryum. Da zur vollständigen Ausfällung nach dieser Methode Alkoholzusatz erforderlich ist, so darf die Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 170 (1896). — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 257 (1895).

keine durch Alkohol fällbaren Substanzen enthalten. Die nicht zu verdünnte, höchstens schwach saure Lösung wird mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure und darauf mit dem doppelten Volumen Alkohol von 96 Proc. versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Ein grosser Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoff vermindert die Löslichkeit des Niederschlages in Salzsäure. Der Niederschlag wird auf gewogenem Filter mit einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Derselbe enthält aber nach R. Fresenius[1]) noch etwa 1 Proc. Wasser; man erhält daher genauere Resultate, wenn man den Niederschlag durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Flusssäure in Sulfat verwandelt.

4. Als Baryumchromat siehe S. 790.

Die maassanalytische Bestimmung der Baryumsalze ist im allgemeinen von wenig praktischer Bedeutung. Nur bei der Bestimmung des Baryumoxyds oder des Barytwassers empfiehlt sich die Titrirung mit Normalsalz- oder -salpetersäure unter Anwendung von Lackmustinctur als Indicator. Die Ausführung ist dieselbe wie bei der Titrirung der Alkalien. (Siehe daselbst.)

Im Baryumsuperoxyd kann der Gehalt an Superoxyd nach Kassner[2]) titrimetrisch ermittelt werden nach einer Methode, welche sich auf folgende Reaction gründet. Bringt man Baryumsuperoxyd mit Ferricyankalium und etwas Wasser zusammen, so tritt schon in der Kälte lebhafte Sauerstoffentwickelung auf und die goldgelbe Farbe der Lösung verschwindet beinahe gänzlich, unter Bildung eines Baryumkaliumsalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure, nach dem Schema:

$$BaO_2 + 2\,K_3Fe(CyN)_6 = K_6BaFe_2(CN)_{12} + O_2.$$

Fügt man nun titrirtes Kaliumpermanganat bis zur Rosafärbung hinzu, so wird das gebildete Ferrocyansalz wieder zu Ferricyansalz oxydirt. Aus dem verbrauchten Permanganat, dessen Titer in Eisen ausgedrückt ist, ergiebt sich die Menge des Ferrocyansalzes, beziehungsweise die Menge des in demselben enthaltenen Baryums, welche dem vorhanden gewesenen Superoxyd entspricht.

Der Rechnung liegen folgende Gleichungen zu grunde, in welchen, der Vereinfachung halber, die Säuren nicht berücksichtigt sind:

$$10\,FeO + 2\,KMnO_4 = 5\,Fe_2O_3 + K_2O + 2\,MnO_2$$
$$10\,K_4FeCy_6 + 2\,KMnO_4 = 10\,K_3FeCy_6 + 6\,K_2O + 2\,MnO.$$

Aus den drei Gleichungen ergeben sich die äquivalenten Mengen von Eisen, Ferrocyansalz und Baryumsuperoxyd:

$$\underset{560}{10\,Fe} : 10\,K_4FeCy_6 : 5\,K_6BaFe_2Cy_{12} : \underset{845}{5\,BaO_2},$$

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 150 (1890). — [2]) Arch. Pharm. 228, 432 (1890).

das heisst: 560 Gew.-Thle. Eisen entsprechen 845 Gew.-Thln. Baryumsuperoxyd.

Zur Ausführung verreibt man etwa 0,2 g des Superoxyds mit Wasser, spült das Ganze in ein Becherglas, giebt etwa die fünffache Menge von krystallisirtem, chemisch reinem Ferricyankalium hinzu und erwärmt gelinde, bis keine Sauerstoffbläschen sich mehr entwickeln, die Reaction also beendet ist. Alsdann verdünnt man stark mit Wasser, wobei eine etwas trübe Lösung erhalten wird; die Trübung rührt von Baryumcarbonat her, welches sich aus dem im Producte enthaltenen Baryumoxyd gebildet hat. Nachdem man die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt hat, titrirt man bis zur Rosafärbung.

Die Methode eignet sich vortheilhaft zur Untersuchung von rohem Baryumsuperoxyd, dessen Gehalt an oxydirbaren Körpern die directe Titrirung mit Permanganat ungenau macht. Man bringt in solchen Fällen die Mischung nach der Zersetzung mit Ferricyankalium in einem Messkölbchen auf ein bestimmtes Volumen, lässt absitzen und titrirt einen aliquoten Theil der klaren Lösung.

Strontium.

Qualitativer Nachweis.

Schwefelsäure und Sulfatlösungen fällen sowohl aus verdünnten, wie aus concentrirten Strontiumlösungen weisses Strontiumsulfat. Da der Niederschlag aber bedeutend löslicher ist als Baryumsulfat, so entsteht er in verdünnten Lösungen nicht sofort, wie dies beim Baryumniederschlage der Fall ist. In der Wärme fällt das Strontiumsulfat schneller aus, weshalb man, um eine Verwechselung mit Baryum möglichst zu vermeiden, die Reaction in der kalten Lösung anstellt. Gypslösung fällt sehr concentrirte Lösungen sofort, verdünnte erst nach einiger Zeit. Grössere Mengen von Chlorcalcium, sowie auch von Magnesium- und Alkalisalzen verhindern die Fällung. Strontiumsulfatlösung fällt die Lösungen des Baryums, dagegen nicht die des Strontiums. Strontiumsulfatlösung kann daher benutzt werden, um Spuren von Baryum neben viel Strontium nachzuweisen.

Strontiumsulfat ist unlöslich in Alkohol, löslich in kochender Salzsäure. Die lösende Wirkung von Salz- und Salpetersäure, welche sich auch in der Kälte bemerkbar macht, wird durch viel überschüssige Schwefelsäure vermindert.

Gegen schmelzendes Alkalicarbonat verhält sich das Strontiumsulfat wie Baryumsulfat; durch Kochen mit Alkalicarbonat wird es vollständig zersetzt. Alkalihydrocarbonate, sowie Ammoniumcarbonat, ferner eine kochende Mischung von 1 Thl. Kaliumcarbonat und 3 Thln. Kaliumsulfat verwandeln das Strontiumsulfat in Carbonat. Durch alle diese Umsetzungen auf nassem Wege unterscheidet sich Strontium- von Baryumsulfat. Dagegen ist eine Trennung der gemengten Sulfate auf diesem Wege nicht zu erreichen, weil in Gegenwart von Baryumsulfat stets ein Theil des Strontiumsulfats unzersetzt bleibt (vergl. S. 789).

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Strontiumsulfat gegen Ammoniumsulfat, bezüglich der Unterscheidung von Calciumsulfat. Eine kochende Lösung dieses Ammoniumsalzes löst Strontiumsulfat nicht, Calciumsulfat dagegen vollständig.

Aus einer Mischung der beiden Sulfate wird aber ein Theil Strontiumsulfat gelöst, während ein Theil Calciumsulfat ungelöst bleibt, so dass auch dieses Reagens wohl zur Unterscheidung der reinen Sulfate, nicht aber zur Trennung derselben, benutzt werden kann.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt, im Gegensatz zu Baryum, auch in ziemlich concentrirten Lösungen keinen Niederschlag. Auf Zusatz von viel Alkohol fällt Kieselfluorstrontium aus. Salzsäure löst den Niederschlag, zum Theil auch in Gegenwart von Alkohol.

Kaliumdichromat fällt selbst concentrirte Strontiumlösungen nicht.

Normales Kaliumchromat fällt verdünnte Lösungen nicht; aus concentrirteren scheidet sich beim Stehen gelbes Strontiumchromat aus, in Essigsäure, sowie auch in Gegenwart von Ammoniumsalzen löslich (Unterschied von Baryum). Salzsäure und Salpetersäure lösen das Strontiumchromat leicht. Aus stark sauren Lösungen bewirkt gelbes Kaliumchromat keinen Niederschlag, weil sich Kaliumdichromat bildet. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich Strontiumchromat aus.

Gegen Ammoniak, Alkalilaugen, Alkalicarbonate und -phosphate verhalten sich Strontiumlösungen wie Baryumlösungen. Ammoniumoxalat bietet ebenfalls kein Unterscheidungsmittel.

Strontiumnitrat verhält sich gegen Alkohol und Aetheralkohol wie Baryumnitrat. Chlorstrontium löst sich in absolutem Alkohol (Unterschied von Baryum).

Chlorstrontium und Strontiumnitrat färben die Flamme intensiv roth (Unterschied von Baryum), Carbonat und Sulfat erst nach Befeuchten mit Salzsäure. Das Strontiumspectrum ist auf der Spectraltafel dargestellt.

Zur qualitativen Trennung des Strontiums scheidet man zunächst, wie bei Baryum angegeben, die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, sowie die durch Ammoniak und Schwefelammonium fällbaren Metalle ab.

Die Trennung von Baryum wird zweckmässig beim Artikel Calcium besprochen, weil in der Regel die Anwesenheit des letzteren Metalls mit berücksichtigt werden muss.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Strontiums.

1. Als Strontiumcarbonat. Die Operation ist in allen Theilen der entsprechenden Baryumbestimmung analog. Der Niederschlag ist in Wasser, welches Ammoniak und Ammoniumcarbonat enthält, unlöslich und in Gegenwart anderer Ammoniumsalze weniger löslich als das Baryumcarbonat.

2. Als Strontiumsulfat. Die Fällung ist wegen der merklichen Löslichkeit des Niederschlages selbst in schwefelsäurehaltigem Wasser (1 Thl. löst sich in 11 000 bis 12 000 Thln.) nur bei Gegenwart von Alkohol vollständig. Man versetzt die nicht viel freie Säure enthaltende Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, vermischt alsdann die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol, filtrirt nach zwölfstündigem Absitzen und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Alkohol aus. Das Glühen geschieht bei mässiger Rothgluth.

Sind durch Alkohol fällbare Substanzen zugegen, so ist die Fällung als Carbonat angezeigt. Unter Umständen ist die Fällung nach beiden Methoden geboten. Fällt man z. B. nach der Abscheidung des Baryums als Chromat, das Strontium als Carbonat, so ist der Niederschlag chromsäurehaltig und muss dann durch Lösen in Salzsäure und Fällen als Sulfat gereinigt werden (s. Trennung von Baryum S. 790).

Quantitative Trennung des Strontiums von Baryum.

Die früher benutzte, von Rose angegebene Trennung, welche auf der Umsetzung des Strontiumsulfats durch Ammoniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur, oder auf der schnelleren Umsetzung durch Kochen mit einer Lösung von 1 Thl. Kaliumcarbonat und 3 Thln. Kaliumsulfat beruhte, kann nach den eingehenden Untersuchungen von R. Fresenius[1]) nicht als zuverlässig betrachtet werden. Diese Untersuchungen zeigen, in Uebereinstimmung mit den früher schon von Schweitzer gemachten Angaben, dass die gemischten Sulfate sich bei dieser Behandlung ganz anders verhalten, als die einzelnen: beim Vorwalten des Baryumsulfats bleibt Strontiumsulfat unzersetzt, und beim Vorwalten des letzteren wird ein Theil des Baryumsulfats in Carbonat umgewandelt.

Was die früher ebenfalls gebräuchliche, auf der Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums und der leichten Löslichkeit des Kieselfluorstrontiums in verdünntem Alkohol beruhende Methode betrifft, so ist es Fresenius[2]) wohl gelungen, dieselbe zu einer brauchbaren umzugestalten. Das verbesserte Verfahren wird aber weit übertroffen, vor allem in bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung, von dem von Fresenius[3]) ausgearbeiteten, folgenden:

Chromatverfahren. Die Trennung beruht auf dem Verhalten des Baryumchromats gegen Essigsäure und überschüssiges Ammoniumchromat. Bringt man vollkommen ausgewaschenes, durch Fällung mit Ammoniumchromat erhaltenes Baryumchromat mit Wasser, welches 1 Proc. Essigsäure enthält, zusammen und filtrirt nach einigen Minuten, so ist das Filtrat von gelöstem Baryumchromat hellgelb gefärbt und setzt auf Zusatz von Schwefelsäure Baryumsulfat ab.

Das baryumhaltige, essigsaure Filtrat wird aber auch durch Zusatz einer neutral reagirenden Lösung von Ammoniumchromat gefällt, es scheidet sich Baryumchromat aus, und in der von dem Niederschlage abfiltrirten Lösung ist nun kein Baryum mehr nachzuweisen. Das Baryumchromat ist somit in Ammoniumchromat enthaltendem Wasser unlöslich, auch wenn dasselbe Ammoniumsalze oder Essigsäure enthält, sofern nur das Ammoniumchromat in solcher Menge zugesetzt wird, dass Dichromat entsteht, aber keine freie Säure vorhanden ist.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 20, 143, 413 (1890). — [2]) Loc. cit. S. 143. — [3]) Ibid. S. 413.

Strontiumchromat bleibt unter diesen Umständen gänzlich in Lösung, allein das Baryumchromat fällt etwas strontiumhaltig aus, so dass zur vollständigen Trennung, Auflösen und Wiederfällen erforderlich ist. Das Verfahren gestaltet sich demnach folgendermaassen.

Concentration der Reagentien. 1. Eine 10proc. Lösung von neutralem Ammoniumchromat, eventuell durch Neutralisiren von Ammoniumdichromat mit Ammoniak herzustellen; die Flüssigkeit darf im letzteren Falle eher etwas sauer als alkalisch reagiren.

2. Eine Lösung von Ammoniumacetat, enthaltend 31 g Salz in 100 ccm.

3. Essigsäure von 1,065 spec. Gewicht.

4. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht.

Ausführung. Man verdünnt die Lösung der Chloride, wenn nöthig nach Abdampfen der freien Säure, auf 300 ccm, versetzt mit sechs Tropfen Essigsäure und fällt die heisse Flüssigkeit mit einem Ueberschuss der Ammoniumchromatlösung. Nach einstündigem Stehen filtrirt man die kalte Lösung ab und wäscht den Niederschlag, anfangs durch Decantation, mit durch Ammoniumchromat stark gelb gefärbtem Wasser aus, bis das Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat keinen Niederschlag mehr giebt. Danach setzt man das Auswaschen mit reinem, warmem Wasser fort, bis das Filtrat, mit neutraler Silbernitratlösung versetzt, nur noch eine ganz geringe röthlichbraune Färbung annimmt.

Der Niederschlag wird in die Schale zurückgespritzt und das Filter mit wenig warmer Salpetersäure nachgewaschen. Nachdem das Baryumchromat vollständig gelöst ist, verdünnt man auf 200 ccm, erhitzt, setzt ganz allmählich 5 ccm Ammoniumacetat und dann noch so viel Ammoniumchromat hinzu, bis der Geruch nach Essigsäure vollständig verschwunden ist. Nach einer Stunde wird auf ein Filter decantirt, der Niederschlag mit heissem Wasser digerirt, und nach dem Erkalten aufs Filter gebracht, wo er mit kaltem Wasser bis zur kaum mehr sichtbaren Reaction mit Silberlösung ausgewaschen wird.

Das nun strontiumfreie Baryumchromat wird nach dem Trocknen gelinde geglüht (bei 100^0 getrocknet hält es noch ca. 0,5 Proc. Wasser zurück). Nur bei starkem Rothglühen des ganzen Tiegels entsteht ein geringer Verlust. Die am Filter anhaftenden Theile des Niederschlages werden wohl beim Veraschen des Papiers reducirt, was sich an der grünen Farbe der Asche zeigt. Allein beim Glühen unter Luftzutritt oxydirt sich das Chromoxyd, in Gegenwart des dazu gehörigen Baryts, wieder vollständig zu Chromat.

Die strontiumhaltigen Filtrate werden auf Zusatz von 1 ccm Salpetersäure concentrirt und heiss mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Da das gefällte Strontiumcarbonat etwas Chromsäure zurückhält, so löst man es in Chlorwasserstoffsäure und fällt das Strontium als Sulfat bei Gegenwart von Alkohol.

Calcium.

Qualitativer Nachweis.

Ammoniumoxalat erzeugt selbst in stark verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat, in Wasser und Essigsäure fast unlöslich, leicht löslich in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure.

Schwefelsäure fällt verdünnte Calciumlösungen nicht (1 Thl. Calciumsulfat löst sich in ungefähr 500 Thln. Wasser), auf Zusatz von viel Alkohol scheidet sich das Calciumsulfat ab. Concentrirte Lösungen werden gefällt. Gypslösung fällt nicht (Unterschied von Baryum).

Calciumsulfat löst sich in concentrirter Ammoniumsulfatlösung, besonders beim Kochen, vollständig auf. Ist aber Baryum- oder Strontiumsulfat zugegen, so ist die Lösung unvollständig (vergl. S. 787). Heisse Salzsäure, sowie Natriumthiosulfatlösung lösen ebenfalls Calciumsulfat auf. Ammoniumcarbonat verwandelt dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in Carbonat.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt keine Fällung, weder in wässeriger, noch in der mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzten Lösung.

Kaliumdichromat fällt weder concentrirte noch verdünnte Lösungen.

Normales Kaliumchromat fällt verdünnte Lösungen nicht; in weniger verdünnten Lösungen fällt auf Zusatz von viel Alkohol Calciumchromat aus. Der Niederschlag entsteht nicht bei Gegenwart von Essigsäure, auch dann nicht, wenn man Alkohol zufügt.

Ammoniak, Alkalilaugen und Natriumphosphat verhalten sich gegen Calciumlösungen wie gegen Baryum- und Strontiumlösungen.

Ammoniumcarbonat oder Alkalicarbonate erzeugen einen Niederschlag von Calciumcarbonat, welcher in Chlorammonium löslich ist, beim Stehen aber wieder ausfällt.

Chlorcalcium und Calciumnitrat sind in absolutem Alkohol, sowie in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich.

Calciumsalze ertheilen der Bunsen'schen Gasflamme eine gelbrothe Färbung.

Sulfat, Carbonat etc. befeuchtet man vorher mit Salzsäure.

Das Calciumspectrum ist besonders an den Linien α und β zu erkennen (siehe Spectraltafel).

Qualitativer Nachweis des Baryums, Strontiums und Calciums

ohne Hülfe der Spectralanalyse, nach R. Fresenius[1]).

Nachdem man im Gang der qualitativen Analyse sämmtliche vorhergehende Metalle, wie bei Baryum und Strontium S. 783 und S. 788 angedeutet, abgeschieden, erhält man die drei alkalischen Erden durch Fällen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat als Carbonate.

Man löst die ausgewaschenen Carbonate in verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung in einer kleinen Porcellanschale zur Trockne, erhitzt dieselbe auf einer Eisenplatte 10 bis 15 Minuten lang ziemlich stark (die Temperatur kann ohne Nachtheil auf 180° steigen), bis der Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht und eine kalte, auf die Schale gelegte Glasplatte keinen Beschlag von Wasserdampf mehr zeigt. Den Rückstand zerreibt man unmittelbar nach dem Erkalten (Calciumnitrat ist zerfliesslich!), zuerst trocken, darauf mit 5 bis 10 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Aether und absolutem Alkohol, filtrirt nach einigen Minuten die Lösung ab und wäscht den Rückstand viermal mit kleinen Mengen Aetheralkohol aus. Der Rückstand besteht aus den Nitraten des Baryums und Strontiums, nebst wenig Calciumnitrat; das Filtrat enthält das Calciumnitrat, bei nicht genügend vorsichtigem Arbeiten auch Spuren von Strontiumnitrat.

Entsteht beim Versetzen des Filtrats mit zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure ein irgend erheblicher Niederschlag, so kann derselbe nur Calciumsulfat sein und eine weitere Prüfung desselben ist unnöthig. Ein sehr geringer Niederschlag könnte aber auch von gelöstem Strontium herrühren. In diesem Falle vermischt man die Lösung mit etwa 4 ccm Wasser, verdunstet den Aetheralkohol, setzt einige Tropfen Ammoniak und etwa 1 g Ammoniumsulfat hinzu und erhitzt zum Sieden. Hierdurch wird nur Calciumsulfat gelöst und kann im Filtrat, nach ganz schwachem Ansäuern mit Essigsäure, durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniumoxalat erkannt werden. Der Oxalatniederschlag entsteht sofort, oder, wenn nur Spuren vorhanden sind, nach einigem Stehen, und kann nicht von Strontium herrühren, weil die Spuren Strontiumsulfat, welche in die concentrirte Ammoniumsulfatlösung übergehen, bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure durch Ammoniumoxalat nicht gefällt werden.

Die bei der Aetheralkoholbehandlung ungelöst gebliebenen Nitrate von Baryum und Strontium löst man in etwa 100 ccm heissem Wasser, filtrirt, wenn nöthig, säuert mit drei bis vier Tropfen Essigsäure an, erhitzt zum Sieden und setzt allmählich neutrales Kaliumchromat hinzu,

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 313 (1893).

bis die Lösung gelbe Farbe zeigt, und lässt nochmals aufkochen. Tritt dabei Geruch nach Essigsäure auf, so fügt man noch etwas Kaliumchromat hinzu. Baryum fällt sogleich, Spuren desselben nach einigem Stehen, als hellgelbes Chromat aus. (Siehe die Grundlage dieser Trennung S. 789.)

Man lässt etwa eine Stunde stehen, filtrirt und setzt zu einem kleinen Theile des Filtrats etwas Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Entsteht ein irgendwie erheblicher Niederschlag, so kann derselbe ohne weitere Prüfung als Strontiumcarbonat angesehen werden. Entsteht dagegen kein Niederschlag oder nur ein ganz geringer, so verdampft man den ganzen Rest des Filtrats auf Zusatz von einem bis zwei Tropfen Salpetersäure bis auf 10 bis 20 ccm und versetzt diese mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Bildet sich auch jetzt kein Niederschlag, so ist Strontium nicht zugegen. Ein geringer Niederschlag aber kann ebensowohl von Strontium- wie von Calciumspuren herrühren. Man filtrirt denselben ab, löst ihn nach dem Auswaschen in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und erwärmt, bis die Säure verjagt ist. Den geringen Rückstand löst man in 1 bis 2 ccm einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol, versetzt mit einem Tropfen der Lösung von neutralem Kaliumchromat und erhitzt bis zum eben beginnenden Sieden. Ist Strontium vorhanden, so scheidet sich sogleich, oder nach einigem Stehen in der Wärme, ein feinpulveriger, gelber Niederschlag von Strontiumchromat aus.

Bloxam gründet den Nachweis des Calciums neben Strontium auf folgende Reaction. Versetzt man eine ammoniakalisch gemachte Lösung von Calciumsulfat mit einer geringen Menge einer Lösung von Arsensäure und reibt die Glaswand mit dem Glasstabe, so setzen sich an den geriebenen Stellen Streifen von Calcium-Ammoniumarsenat an. Dieses Salz ist fast ebenso unlöslich wie Calciumoxalat, zeigt aber deutlichere Krystallisation.

Handelt es sich um den Nachweis geringer Mengen Kalk in relativ viel Strontiumsalz, so fällt man die chlorwasserstoffsaure Lösung mit Schwefelsäure, filtrirt das Strontiumsulfat ab, und stellt die Reaction im Filtrate an. Die geringen Mengen von Strontiumsulfat, welche in die Lösung übergegangen sind, geben die Reaction nicht.

Ueber die Empfindlichkeit der Reaction geben folgende Zahlen Aufschluss. Etwa 2 mg Calcium neben der 50 fachen Menge Strontium geben eine reichliche krystallinische Fällung; der Niederschlag von 1 mg Calcium neben der 100 fachen Menge Strontium erscheint nach einigen Minuten. Um die letztere Menge von Calcium neben der 500 fachen Menge von Strontium zu erkennen, verdampft man das Filtrat von der Sulfatfällung auf ein kleines Volumen, versetzt mit Ammoniak, filtrirt einen entstandenen Niederschlag von Strontiumsulfat ab, fügt zum Filtrat etwas Arsensäure und reibt die Glaswand. Der Kaliumniederschlag erscheint in einigen Secunden und kann mit Hülfe des Mikroskops

identificirt werden. Die Reaction kann zum schnellen Nachweis von Calcium in käuflichem Strontiumnitrat und -carbonat benutzt werden [1]).

Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums.

1. Als Carbonat. Die Fällung der mit Ammoniak versetzten Lösung mit Ammoniumcarbonat wird in derselben Weise wie bei der entsprechenden Bestimmung des Baryums ausgeführt (S. 784). Das Calciumcarbonat darf nur ganz schwach bis zum constanten Gewicht geglüht werden. Durch Befeuchten mit Ammoniumcarbonat und erneutes Glühen und Wägen muss man sich davon überzeugen, dass beim Glühen kein Kohlensäureverlust stattgefunden hat.

Zur Fällung als Oxalat versetzt man die schwach ammoniakalisch gemachte, zum Sieden erhitzte Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniumoxalat und lässt den Niederschlag wenigstens sechs Stunden in der Wärme absitzen. Zur Erzielung eines leicht filtrirbaren Niederschlages fügt man das Reagens zuerst tropfenweise, unter Umrühren, hinzu und verstärkt die Zugabe nach und nach. Das Auswaschen geschieht mit heissem Wasser zuerst durch Decantation, nachher auf dem Filter. Den noch feuchten Niederschlag schlägt man ins Filter ein, trocknet ihn im Platintiegel bei aufgelegtem Deckel und verstärkt die Flamme erst, wenn keine Wasserdämpfe mehr entweichen, wobei man den Tiegel öffnet. Nachdem das Filter bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt ist, setzt man das gelinde Glühen fort, bis alles Oxalat in Carbonat umgewandelt ist. Die Behandlung des letzteren bis zu erreichter Gewichtsconstanz ist dieselbe wie vorhin.

2. Als Oxyd. Das wiederholte Glühen und Wägen des Calciumcarbonats bis zur Gewichtsconstanz kann man umgehen, wenn man das Carbonat durch etwa viertelstündiges Erhitzen bei Weissgluth über dem Gebläse in Oxyd verwandelt. In der Regel genügt dann ein nochmaliges kürzeres Glühen, um constantes Gewicht zu erzielen. Diese Methode ist der erwähnten vorzuziehen.

3. Als Sulfat. Anwendbarkeit und Ausführung sind dieselben wie bei der entsprechenden Bestimmung des Strontiums. Das Volumen des zuzusetzenden Alkohols muss das drei- bis vierfache des Flüssigkeitsvolumens betragen.

Maassanalytische Bestimmung des Calciums.

Die Titrirung des Calciumoxyds oder Hydroxyds ist dieselbe wie diejenige des Baryts, bezw. der Alkalien.

Die titrimetrische Bestimmung der Calciumsalze gründet sich auf die Ausfällbarkeit des Calciums durch gemessene, überschüssige Oxal-

---

[1]) Crookes, Select Methods, S. 47.

säure und Zurücktitrirung des Ueberschusses der letzteren mittelst Permanganat. Die zu fällende, in einem Messkolben befindliche Lösung versetzt man mit Zehntel-Normaloxalsäure, macht mit Ammoniak alkalisch, erhitzt zum Sieden und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf. In einem aliquoten, durch ein trockenes Filter abfiltrirten Theil bestimmt man alsdann die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat.

Aus den Gleichungen:

$$Mn_2O_7 + 10\,FeO = 2\,MnO + 5\,Fe_2O_3,$$
$$Mn_2O_7 + 5\,CaC_2O_4 = 2\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,CaO$$

ergiebt sich, dass 10.56 Gew.-Thle. Eisen 5.40 Gew.-Thln. Calcium entsprechen. Mit Hülfe dieser Zahlen berechnet man aus dem bekannten Eisentiter des Permanganats leicht den Calciumgehalt der Lösung.

Die Bestimmung von Calciumoxyd bezw. Hydroxyd neben Carbonat kann unter Anwendung von Phenacetolin als Indicator bewirkt werden. Letztere Substanz färbt sich mit dem Hydroxyd blassgelb, mit dem Carbonat intensiv roth, mit Säuren goldgelb. Giebt man daher zunächst so viel Normalsalzsäure hinzu, dass die gelbliche Farbe in die rothe umschlägt, so entspricht das verbrauchte Volumen Säure der Menge des Hydroxyds, während die weiter bis zum Uebergang in Goldgelb zugesetzte Säure das Carbonat angiebt.

Trennung des Calciums von Baryum.

Im weiteren Verlaufe seiner kritischen Untersuchung über die Trennungsmethoden der alkalischen Erden hat Fresenius eine grosse Anzahl der zur Trennung des Baryums von Calcium gebräuchlichen Methoden geprüft [1]. Danach sind folgende Methoden als kaum oder gar nicht brauchbar zu bezeichnen.

a) Fällung des Baryums durch Schwefelsäure aus nur wenig Salzsäure enthaltender Lösung.

b) Ausziehen des Calciumsulfats durch Natriumthiosulfat aus einem Gemisch der beiden Sulfate.

c) Umwandlung des Calciumsulfates in Carbonat durch kalte Digestion des Sulfatgemisches mit Ammoniumcarbonat.

d) Trennung durch Fällung und Digestion mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfat.

Eine vollkommene Scheidung des Baryums vom Calcium wird dagegen durch das

1. Chromatverfahren erreicht, wobei man genau so verfährt, wie S. 789 für die Trennung des Baryums und Strontiums beschrieben wurde.

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, 18, 452, 583 (1891).

In dem ammoniakalisch gemachten Filtrat wird das Calcium durch Ammoniumoxalat oder -carbonat gefällt, wodurch in beiden Fällen chromfreie Niederschläge erhalten werden.

Kommt es nicht auf den höchsten Grad von Genauigkeit an, so kann man es bei einer einmaligen Fällung des Baryumchromats bewenden lassen.

2. Nicht ganz vollständige Scheidung (wegen der geringen Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in verdünntem Alkohol), aber noch befriedigende Resultate liefert die Fällung des Baryums durch Kieselfluorwasserstoffsäure in folgender Ausführung.

Man fällt die etwa 0,5 g Oxyde in der Form von Chloriden enthaltende, ca. 130 ccm betragende Lösung mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure, fügt nach Verlauf einer halben Stunde $^1/_3$ Volumen Alkohol (96 proc.) hinzu und lässt das Ganze 12 Stunden lang stehen. Das abfiltrirte Kieselfluorbaryum wird mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol nur kurz ausgewaschen, das Filtrat bei Seite gestellt und der Niederschlag dann sechsmal mit kaltem Wasser digerirt und ausgewaschen. Die Auswaschung mit kaltem Wasser hat den Zweck, dem Kieselfluorbaryum das beigemengte Kieselfluorcalcium zu entziehen, was durch Waschen mit verdünntem Alkohol nicht möglich ist. Hierbei geht aber auch etwas Baryumsalz in Lösung. Um dieses zu gewinnen, concentrirt man das wässerige Filtrat durch Abdampfen, fügt etwa vier Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure und $^1/_3$ Volumen Alkohol hinzu. Nach einigen Stunden wird filtrirt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und die beiden Baryumniederschläge zusammen in Sulfat verwandelt (S. 785).

Die beiden, den Kalk enthaltenden Filtrate werden mit Schwefelsäure unter weiterem Zusatz von Alkohol gefällt, und das Calciumsulfat mit Alkohol gewaschen und als solches bestimmt.

3. Eine noch weniger vollständige Scheidung, aber technischen Anforderungen genügende Resultate liefert die Fällung des Baryums durch Schwefelsäure in mit Salzsäure stark angesäuerter Lösung.

Fällt man eine Calcium und Baryum enthaltende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt auch dann etwas Calciumsulfat mit, wenn eine weit grössere Wassermenge vorhanden ist, als zur Lösung des Calciumsulfats erfordert wird; starkes Ansäuern mit Salzsäure wirkt der Fällung des Calciums entgegen, erhöht aber die Löslichkeit des Baryumsulfats; letzterer kann wieder durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure entgegengewirkt werden, wodurch aber andererseits die Gefahr gesteigert wird, dass Calciumsulfat mit ausfällt. Es bestehen somit bei der Trennung durch überschüssige Schwefelsäure in stark salzsaurer Lösung zwei entgegengesetzt wirkende Fehlerquellen, die sich unter günstigen Umständen ausgleichen können. Die Praxis hat gezeigt, dass man namentlich dann durch Ausgleichung gute Resultate

erhält, wenn man die Lösung stark verdünnt und die Schwefelsäure nur in geringem Ueberschuss anwendet.

Man verfährt in folgender Weise. Die Lösung wird, je nach dem Kalkgehalt, auf 600 bis 900 ccm verdünnt, mit 20 ccm 22 proc. Salzsäure versetzt, erhitzt und mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach 12 stündigem Stehen wird das Baryumsulfat abfiltrirt und in gewohnter Weise weiter behandelt.

Aus dem eingedampften Filtrate scheidet man den Kalk nach dem Versetzen mit Ammoniak durch Ammoniumoxalat ab.

Trennung des Calciums von Strontium.

Die Prüfung der verschiedenen Trennungsmethoden durch Fresenius [1]) hat ergeben, dass zu einer wirklichen Trennung der beiden Metalle nur die von Rose verbesserte Stromeyer'sche Methode, welche auf der Löslichkeit des Calciumnitrats und der Unlöslichkeit des Strontiumnitrats in Aether-Alkohol beruht, empfohlen werden kann. Fresenius führt die Trennung in nachstehender Weise aus.

Man verwandelt die Salze zunächst in Nitrate, was bei Carbonaten keine Schwierigkeit bietet. Was die Umwandlung der Chloride anlangt, so macht Jannasch darauf aufmerksam, dass diese selbst durch wiederholtes Abdampfen mit grossen Mengen von stärkster Salpetersäure nur unvollkommen in Nitrate übergehen, so dass nichts übrig bleibt, als die Chloride zu lösen und sie durch Fällen mit Natriumcarbonat zunächst in Carbonate und letztere in Nitrate zu verwandeln. Die Nitratlösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand im Trockenschrank andauernd bei 130^0 getrocknet, darauf fein zerrieben und fünfmal mit je 5 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumen wasserfreiem Aether und absolutem Alkohol, unter Zusammenreiben behandelt. Die erhaltenen Lösungen giesst man in ein Kölbchen ab, erhitzt den Rückstand zum Verdunsten des noch anhaftenden Aetheralkohols, löst in Wasser, verdampft und trocknet von neuem bei 130^0. Darauf bringt man das fein geriebene Pulver so vollständig wie möglich in das Kölbchen und spült das Schälchen dreimal mit je 5 ccm Aetheralkohol nach. Nachdem das Kölbchen unter häufigem Umrühren 24 Stunden gestanden hat, filtrirt man durch ein kleines Filter und wäscht das Strontiumnitrat, anfangs durch Decantation, wiederholt mit je 5 ccm (im ganzen mit 60 ccm) Aetheralkohol aus.

Der Rückstand wird in Wasser gelöst und das Strontium durch Schwefelsäure, unter Zusatz von Alkohol, gefällt und als Sulfat bestimmt.

Die Aetheralkohollösung wird zur Fällung des Kalkes direct mit Schwefelsäure versetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 189 (1893).

Trennung des Baryums, Strontiums und Calciums.

Dieselbe ergiebt sich aus den von Fresenius ausgeführten Untersuchungen über die Einzeltrennungen [1]).

Man kann entweder a) aus einem Gemisch der drei Nitrate das Calciumnitrat durch Aetheralkohol ausziehen und aus der Lösung des Rückstandes das Baryum als Chromat abscheiden (eine Trennung, welche schon als qualitative beschrieben wurde) (S. 792), oder b) aus der Lösung der Chloride zuerst das Baryum als Chromat abscheiden, dann im Filtrate Strontium und Calcium als Carbonate ausfällen und dieselben nach der Ueberführung in Nitrate durch Aetheralkohol trennen.

a) Die Carbonate werden in einem Rundkolben in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand, unter Absaugen der Luft, auf dem Sandbade vollständig ausgetrocknet. Zum Rückstande fügt man 15 ccm einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Aether und digerirt im verschlossenen Kolben unter häufigem Umschütteln 12 Stunden lang in der Kälte. Danach wird filtrirt und mit Aetheralkohol ausgewaschen, bis das Filtrat keinen Verdampfungsrückstand mehr zeigt.

Nachdem man das Filtrat noch weiter mit Alkohol versetzt hat, fällt man das Calcium als Sulfat und bestimmt es als solches.

Die zurückgebliebenen Nitrate von Baryum und Strontium löst man in Wasser und trennt die Metalle nach dem Chromatverfahren (S. 789) mittelst doppelter Fällung.

b) Man führt die Carbonate in neutrale Chloride über, löst diese in 300 ccm Wasser und fällt das Baryum doppelt nach dem Chromatverfahren (S. 789).

Filtrate und Waschwasser concentrirt man auf Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure, fällt Strontium und Calcium durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat als Carbonate, führt dieselben in trockene Nitrate über und trennt diese durch Aetheralkohol.

Specielle Methoden.

Zur Bestimmung des im gebrannten Kalk enthaltenen Calciumoxyds behandeln Stone und Scheuch [2]) die Probe mit einer 10 proc. Lösung von Rohrzucker. Von einer solchen Lösung sind 150 ccm erforderlich, um 1 g Calciumoxyd zu lösen. Calciumcarbonat,

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 312 (1893). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 721 (1894).

Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd bleiben dabei ungelöst. In der Lösung bestimmt man den Kalk entweder gewichtsanalytisch durch Fällen mit Oxalsäure oder einfacher durch Titration mit $^1/_5$-Normalsalzsäure unter Anwendung von Tropäolin oder Rosolsäure als Indicator.

Analyse des Calciumcarbids.

Bei der Untersuchung des Handelsproductes kommen in betracht 1. die Gesammtausbeute an Gas, 2. die Verunreinigungen, welche aber praktisch nur insofern von Bedeutung sind, als sie Gasarten entwickeln, die sich dem Acetylen beimengen, wie Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und welche daher im Acetylen selbst bestimmt werden. Die drei genannten Gasarten sind als schädliche anzusehen, während die geringen Mengen von beigemischtem Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff ohne Bedeutung sind.

Probenahme. Bei der leichten Zersetzbarkeit des Calciumcarbids durch den Wasserdampf der Luft und der grossen Ungleichförmigkeit der Stücke beruht die grösste Schwierigkeit der Analyse in der Herstellung einer guten Durchschnittsprobe. Lunge und Cedercreutz[1]) empfehlen, die Stücke schnell nur bis auf Erbsengrösse zu zerkleinern, dieses grobe Pulver zu mischen und für die Probe mindestens 50 bis 100 g abzuwägen. Ein viel richtigeres Durchschnittsmuster erhält man durch Zerkleinern von faustgrossen Stücken, die man aus verschiedenen Theilen der Schmelze entnimmt, in einer geschlossenen Kugelmühle, in welcher zugleich die Mischung stattfindet. In diesem Falle genügen 10 g Einwage und viel kleinere Gasmessapparate, da eine solche Menge Carbid nur etwa 3 Liter Gas entwickelt.

Die Gasmessung. Die Bestimmung der Gasausbeute geschieht im allgemeinen auf die Weise, dass man die Probe in einem Zersetzungsgefäss durch Wasser zersetzt und das entwickelte Gas über Wasser in einem Gasometer oder einem ähnlichen Apparat auffängt, welcher gestattet, das Gasvolumen zu messen. Ueber die Grösse der zu benutzenden Messapparate geben folgende Zahlen Anhaltspunkte. 100 g chemisch reines Carbid, CaC_2, würden 40,625 g reines Acetylen liefern, welche bei 0^0 und 760 mm Druck im trockenen Zustande ein Volumen von 34,877 Liter einnehmen. Das technische Product sollte nicht unter 30 Liter (unter denselben Bedingungen gemessen) liefern, ein Volumen, welches bei gewöhnlichem Druck, bei Zimmertemperatur und im feuchten Zustande einen Raum von 40 Liter einnehmen kann. Zum Auffangen dieser Gasmenge benutzt man den in Fig. 68 (a. f. S.) dargestellten Apparat.

In einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten Blechgefässe wird mittelst Rollen und Gegengewicht ein Blechcylinder schwebend erhalten,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 650.

dessen mit Gas gefüllter Inhalt mit Hülfe eines Zeigers *d* auf einer am Gestell *c* angebrachten Theilung abgelesen werden kann. Beim Eintauchen der Glocke entweicht die Luft bezw. das Gas durch das im Deckel angebrachte Hahnrohr *b*. Das im seitlich befindlichen Zersetzungsgefässe entwickelte Gas strömt durch ein Gummirohr *a* und ein im Deckel befestigtes Hahnstück in die Glocke. Ein in dem Deckel angebrachtes Quecksilbermanometer zeigt an, ob das Gas beim Ablesen des Volumens sich unter dem atmosphärischen Druck befindet.

Fig. 68.

Andere Gasmessapparate sind weiter unten beschrieben.

Verwendet man als Sperrflüssigkeit Wasser, so muss dasselbe, da Acetylen ziemlich leicht löslich ist, zuvor mit dem Gas gesättigt werden. Besser benutzt man concentrirte Kochsalzlösung, welche nur sehr wenig Acetylen aufnimmt, doch muss auch diese für genauere Bestimmungen einmal mit dem Gas behandelt sein. Man kann in diesem Falle die von Fuchs und Schiff[1]) empfohlene Schicht von Olivenöl, mit welcher die Wasseroberfläche zu bedecken wäre, entbehren. Olivenöl absorbirt nach Lunge und Cedercreutz ebenfalls Acetylen und müsste also auch in damit gesättigtem Zustande zur Verwendung kommen.

Zersetzung des Carbids. Die Gasentwickelung kann entweder in der Weise bewirkt werden, dass man die abgewogene Probe Calciumcarbid in ein trockenes Zersetzungsgefäss bringt und das zur Zersetzung dienende Wasser aus einem Scheidetrichter zutropfen lässt, oder auch umgekehrt, indem man die in einem Glasrohr abgewogene Substanz zu dem im Zersetzungsgefässe befindlichen Wasser allmählich zugiebt.

Zu letzterem Verfahren dient der von Lunge und Cedercreutz[2])

---

[1]) Chem.-Ztg. 21, 875 (1897). — [2]) Loc. cit.

benutzte Apparat Fig. 69. Das Gefäss *a* wird mit concentrirter Kochsalzlösung gefüllt, *b* ist das die Probe enthaltende Glasrohr, durch den Kautschukschlauch *c* mit *a* verbunden. Eine auf den Schlauch gesetzte Schraubenklemme *d* gestattet, das Zugeben des Carbids zu reguliren, um eine zu stürmische Gasentwickelung zu verhindern. Die Zersetzung kann durch Umschütteln des Gefässes beschleunigt werden und ist in wenigen Minuten beendet. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass man das Zersetzungsgefäss nicht vor jedem Versuche auszutrocknen braucht, wenn man nur dafür sorgt, dass der Schlauch an dem dem Rohre *b* zugekehrten Ende trocken ist. Die Verbindung des Zersetzungsgefässes mit dem Gasometer zeigt Fig. 68.

Fig. 69.

Die Reduction des gefundenen Gasvolumens auf 0° und 760 mm Druck geschieht nach der Formel S. 357 oder mit Hülfe von Tabellen. Hat man concentrirte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit benutzt, so kann die Correctur für die Wasserdampfspannung wegfallen.

Andere Messapparate. Steht das in Fig. 68 dargestellte Gasometer nicht zur Verfügung, so kann man sich mit dem von Böckmann und Vanino benutzten Apparate, Fig. 70 (a. f. S.), behelfen, doch müsste die Flasche bei einer Einwage von 50 g einen Inhalt von 20 Litern haben.

Nachdem die Flasche bei aufgerichtetem Rohr *p* mit Kochsalzlösung gefüllt ist, verbindet man sie mit dem Zersetzungsgefäss und neigt das Ausflussrohr *p*, dessen Mündung in eine Spitze ausgezogen ist, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden, so weit, dass einige Tropfen Wasser ausfliessen; alsdann steht die Luft im Inneren des Apparates unter dem Druck der Atmosphäre. Während der Gasentwickelung lässt man das ausfliessende Wasser abwechselnd in zwei graduirte Cylinder übertreten, wobei man das Rohr *p*, um Druck im Inneren zu vermeiden, entsprechend neigt. Ist die Gasentwickelung zu Ende, so giebt man dem Rohr *p* die Stellung, bei welcher eben noch einige Tropfen Wasser ausfliessen, so dass also das Gas wieder unter atmosphärischem Druck steht. Das gemessene Volumen des ausgelaufenen Wassers giebt das Volumen des Gases genau an.

Bamberger[1]) verbindet die Flasche *A* (Fig. 71), welche in 0,1 Liter eingetheilt ist, mit einer zweiten gleich grossen Flasche *B*, welche sich auf einem verschiebbaren Gestelle befindet. Nachdem die Gasentwick-

Fig. 70.

lung aufgehört hat, bringt man die Oberflächen der Flüssigkeiten in beiden Flaschen auf dasselbe Niveau und liest das Gasvolumen ab.

Fig. 71.

Durch Heben der Flasche *B* kann *A* wieder gefüllt werden, und man benutzt auf diese Weise immer eine mit Acetylen gesättigte Sperrflüssigkeit.

Andere Entwicklungsapparate. Bamberger[2]) benutzt den in Fig. 71 gezeichneten Apparat, welcher aus einer zweihalsigen

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 243. — [2]) Loc. cit.

Flasche von etwa 400 ccm Inhalt besteht, in welche man 50 g Carbid bringt. Man bedeckt den Boden der Flasche zweckmässig mit einer Schicht Asbest, um das Springen des Glases infolge der Erhitzung zu vermeiden. Der aufgesetzte Tropftrichter *C* fasst ca. 250 ccm und wird mit einer 15- bis 20 proc. Kochsalzlösung gefüllt, welche man langsam auf das Carbid tropfen lässt. Die Kochsalzlösung hat nicht allein die Eigenschaft, nur geringe Mengen Acetylen zu absorbiren, sondern sie mässigt auch die Einwirkung des Wassers auf das Carbid. Die Röhre *D* wird mit Baumwolle gefüllt.

Das beschriebene Zersetzungsgefäss war von Bamberger ursprünglich für die gewichtsanalytische Ermittelung der Gasausbeute bestimmt. Zu diesem Zwecke wird das Rohr *D* mit gekörntem Chlorcalcium gefüllt und der ganze, mit Carbid und Kochsalzlösung beschickte Apparat, welcher etwa 500 g wiegt, auf einer Wage, die 0,1 g Gewichtsdifferenz anzeigt, gewogen. Man kann für diese Bestimmung auch mehr Substanz, z. B. 60 g, abwägen und eine beliebige Anzahl Analysen gleichzeitig einleiten, da die Apparate, wenn man den Zufluss der Kochsalzlösung so regulirt hat, dass derselbe tropfenweise erfolgt, keiner Beaufsichtigung bedürfen. Nach beendigter Zersetzung, welche in diesem Falle drei bis fünf Stunden dauert, wird der Apparat zurückgewogen und der Gewichtsverlust entweder in Procente reines Carbid, CaC_2, oder auf Liter Acetylen umgerechnet. 0,4062 g Gewichtsverlust entspricht 1 g CaC_2 oder 0,3489 Liter Acetylen. Bamberger giebt[1]) eine Tabelle für diese Umrechnung an.

Nach Lunge ist diese Methode für genauere Bestimmungen nicht zu empfehlen, da ein vollständiges Trocknen des entweichenden Gases schwer zu erreichen ist.

Da die Bestimmung der Verunreinigungen des Calciumcarbids kein praktisches Interesse hat[2]), so begnügt man sich damit, die aus denselben in das Acetylen übergehenden schädlichen Verunreinigungen des Gases zu bestimmen, und hier kommt in erster Linie der Phosphorwasserstoff in betracht. Die Bestimmung desselben nach Lunge und Cedercreutz beruht darauf, dass man das Gasgemisch durch eine Lösung von Natriumhypochlorit streichen lässt, wodurch der Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure oxydirt wird, welche in gewöhnlicher Weise durch Magnesiamischung ausgefällt wird.

Man verwendet hierzu den Fig. 72 (a. f. S.) abgebildeten Apparat, bei welchem das in einem Halbliterkolben *a*, aus 50 bis 70 g zu erbsengrossen Stückchen zerkleinertem Carbid entwickelte Acetylen, durch

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 197. — [2]) Hempel und Kahl (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 53) fanden in einem aus New York stammenden Producte 6 bis 8 Proc. Carborundum und Eisensilicid neben 0,2 bis 0,24 Proc. Kieselsäure. Moissan [Compt. rend. 127, 459 (1898)] zersetzt das Calciumcarbid, behufs Untersuchung des Rückstandes, durch eine Zuckerlösung, wodurch der Kalk gelöst wird.

den Lunge'schen Zehnkugelapparat streicht. Letzterer ist mit 75 ccm einer 2- bis 3 proc., aus Chlorkalk und Natriumcarbonat hergestellten Lösung von Natriumhypochlorit gefüllt. Regelt man den Wasserzufluss so, dass sechs bis sieben Tropfen pro Minute austreten, so kann man den Apparat sich selbst überlassen, wenn man nur von Zeit zu Zeit Wasser in den Tropftrichter nachfüllt und den Kolben gelinde umschüttelt. Selbstverständlich kann man statt des abgebildeten Zersetzungskolbens auch das Bamberger'sche Gefäss Fig. 71 benutzen und in diesem Falle die Bestimmung der Verunreinigungen mit der gewichtsanalytischen Bestimmung der Gasausbeute vereinigen.

Fig. 72.

a

Nach erfolgter Zersetzung verdrängt man das im Zersetzungsgefäss befindliche Gas durch Wasser und saugt schliesslich etwas Luft durch den Apparat, um das in der Kugel des Absorptionsapparates enthaltene Gas durch die Lösung zu führen.

Der Inhalt der Kugelröhre wird in ein Becherglas umgefüllt, das Rohr nachgespült und die Fällung mit Magnesiamischung, ohne vorherige Zersetzung des überschüssigen Hypochlorits, vorgenommen. Aus dem gewogenen Magnesiumpyrophosphat berechnet man entweder den Gehalt des Carbids an Phosphorcalcium, Ca_3P_2, oder den Gehalt des Acetylens an Phosphorwasserstoff, PH_3.

Hempel und Kahl[1]) absorbiren den Phosphorwasserstoff durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kupfersulfat, indem sie 100 ccm Gas in einer Gasbürette über Quecksilber abmessen, das Gas in eine Gaspipette überführen, welche das Absorptionsmittel über Quecksilber enthält, und, nach dem Zurücktreiben des Gases in die Bürette, die Volumverminderung messen, deren vierter Theil das Volumen des Phosphorwasserstoffs angiebt. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet durch Auflösen von 15,6 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser und Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 4 Vol. Wasser). Von dieser Lösung bringt man 3 ccm auf das Quecksilber in der Gaspipette und schüttelt das eingeführte Gasgemisch drei Minuten lang, bevor man dasselbe in die Gasbürette zurückführt. Dass das Volumen des Phosphorwasserstoffs genau gleich dem vierten Theil der Volumverminderung ist, wurde von Hempel und Kahl durch directe Versuche festgestellt. Diese Methode hat den Vorzug der schnellen Ausführbarkeit, leidet aber nach Lunge hauptsächlich

[1]) Loc. cit.

an dem Uebelstande, dass, in anbetracht des geringen Gehaltes an Phosphorwasserstoff (Lunge und Cedercreutz fanden bei verschiedenen Proben 0,03 bis 0,06 Vol.-Proc.), das untersuchte Gasvolumen zu gering ist.

Die Bestimmung des Schwefels kann mit der des Phosphors, unter Benutzung des Apparates Fig. 72, vereinigt werden. Nach Hempel und Kahl kann der Schwefel im Acetylen nicht in Form von Schwefelwasserstoff enthalten sein, weil der Zersetzungsrückstand (Calciumhydroxyd) stark alkalisch ist. Der Schwefel würde also wahrscheinlich in organischer Verbindung im Gase vorkommen [1]). Moissan [2]) machte die Beobachtung, dass man keinen Schwefelwasserstoff im Acetylen findet, wenn das Carbid durch überschüssiges Wasser zersetzt wird. Da eine Anzahl von Acetylenentwicklern unter diesen Umständen arbeiten, so kann es also vorkommen, dass das von diesen gelieferte Gas besser ist, als das bei der Analyse unter anderen Umständen entwickelte.

Man theilt die durch Entleeren und Waschen des Zehnkugelapparates erhaltene Lösung am besten in zwei Theile und benutzt den einen zur Bestimmung der Phosphorsäure, den anderen zur Bestimmung der Schwefelsäure, wobei die Anwendung schwefelsäurefreier Reagentien selbstverständliche Bedingung ist.

Chuard [3]) hat Ammoniakmengen im Acetylen gefunden, welche zwischen 0,03 und 0,06 Proc. variiren, ausserdem 0,24 bis 0,4 Proc. Stickstoff im Zersetzungsrückstande. Moissan bestätigt diese Angaben und fand 0,02 bis 0,31 Proc. Gesammtstickstoff.

Nach Lunge sind die vorkommenden Mengen so gering, dass sie nur auf colorimetrischem Wege mittelst Nessler's Reagens bestimmt werden können.

Analyse der Calciumphosphate.

Die Calciumphosphate spielen eine Hauptrolle als Düngemittel, da der Werth der letzteren sich unter anderem nach dem Gehalte derselben an Phosphorsäure richtet. Diese Säure kommt aber in mehreren Verhältnissen mit dem Calcium verbunden vor, und diese Verbindungen sind nicht alle von gleichem Werthe für die Verwendung als Düngemittel. Aufgabe der Analyse ist es daher, die verschiedenen Calciumphosphate neben einander zu bestimmen, und hierzu benutzt man die verschiedene Löslichkeit derselben in bestimmten Flüssigkeiten.

Der einbasisch-phosphorsaure Kalk oder das Monocalciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$, ist in Wasser löslich, der zweibasisch-phosphorsaure Kalk oder das Dicalciumphosphat, $Ca_2H_2(PO_4)_2$, löst sich in Ammo-

---

[1]) Lunge und Cedercreutz sehen in der alkalischen Reaction des Zersetzungsproductes kein Hinderniss für das Vorkommen von Schwefelwasserstoff im Gase. — [2]) Compt. rend. **127**, 461 (1898). — [3]) Bull. Soc. Chim. Paris **17**, 678 (1897).

niumcitrat, während der dreibasisch-phosphorsaure Kalk, das normale oder Tricalciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, nur in Säuren löslich ist.

Als Tricalciumphosphat ist die Phosphorsäure in den natürlichen Phosphaten (Phosphoriten) enthalten, so lange dieselben keiner chemischen Behandlung unterworfen worden sind, und in dieser Verbindungsform hat die Phosphorsäure den wenigsten Werth als Düngemittel. Durch den Aufschliessungsprocess, d. i. durch Behandeln mit Säuren, wird den Triphosphaten ein Theil des Calciums entzogen, wodurch Monocalciumphosphat entsteht, und der Werth der aufgeschlossenen Phosphate richtet sich daher nach dem Gehalt derselben an Monophosphat oder an wasserlöslicher Phosphorsäure.

Beim Lagern der aufgeschlossenen Phosphate findet aber eine Einwirkung des Monocalciumphosphats auf die in den Phosphaten stets enthaltenen Eisen- und Thonerdeverbindungen, sowie auf Reste von nicht aufgeschlossenem Tricalciumphosphat statt, infolge deren sich Dicalciumphosphat bildet, ein Process, welcher sich nach folgendem Schema auffassen lässt:

$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4\,CaHPO_4,$$

und welchen man das Zurückgehen der Phosphorsäure nennt. Die Bestimmung dieses Dicalciumphosphats oder der zurückgegangenen Phosphorsäure in aufgeschlossenen Phosphaten (Superphosphaten) gründet sich, wie oben angedeutet, auf die Löslichkeit dieser Verbindung in Ammoniumcitrat. Man bezeichnet diese Art Phosphorsäure als citratlösliche. Das Dicalciumphosphat entsteht gewöhnlich durch Fällen einer Lösung des Tricalciumphosphats in Säuren mittelst Kalkmilch; auf diese Weise dargestellt, bildet es den werthvollen Bestandtheil der Präcipitate (S. 814).

Ausser den obengenannten drei Calciumphosphaten, welche den drei Reihen von Salzen entsprechen, welche die Orthophosphorsäure, H_3PO_4, als dreibasische Säure zu bilden im stande ist, kommt in dem Thomasmehl noch eine vierte Verbindungsform der Phosphorsäure mit Calcium vor, die von Hilgenstock und Stutzer[1]) als vierbasisch-phosphorsaurer Kalk (Tetracalciumphosphat) bezeichnet wird, und die der Formel $Ca_3(PO_4)_2CaO$ entspricht. Zur Bestimmung der auf diese Weise gebundenen Phosphorsäure benutzt man die Eigenschaft der Verbindung, sich in verdünnter Citronensäure zu lösen, weshalb man diese Phosphorsäure als citronensäurelösliche bezeichnet. Dieser bis dahin für unglaublich gehaltenen Verbindungsform der Phosphorsäure verdankt das Thomasmehl seine Wirkung als Düngemittel, welche Stutzer dadurch erklärt, dass er annimmt, der vierbasisch-phosphorsaure Kalk werde im Boden unter Aufnahme von Wasser in Dicalciumphosphat und Kalk zersetzt, nach dem Schema:

$$Ca_3(PO_4)_2CaO + H_2O = Ca_2H_2(PO_4)_2 + CaO.$$

---

[1]) Repert. f. anal. Chem. 6, 425 (1886).

Nach Passon (S. 11 der S. 826 citirten Schrift) wird das Tetracalciumphosphat durch die Humussäuren des Bodens, sowie durch die schwachen Säuren der Pflanzenwurzeln und ferner durch kohlensäurehaltiges Wasser, unter Bildung von (wasserlöslichem) Monocalciumphosphat zerlegt, eine Zersetzung, die nach folgenden Formelbildern verlaufen dürfte:

$$Ca_3(PO_4)_2CaO + H_2O + 2CO_2 = 2CaCO_3 + \underset{\text{Dicalciumphosphat}}{2CaHPO_4},$$

$$2CaHPO_4 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + \underset{\text{Monocalcium-phosphat}}{CaH_4(PO_4)_2}.$$

Die Löslichkeit der erwähnten Phosphate in den betreffenden Lösungsmitteln ist jedoch keine so scharf abgegrenzte, wie sie für eine exacte Analyse nöthig wäre; dieselbe hängt unter anderem ab von der Dauer der Behandlung, der Art und Weise, wie die Substanz mit den Lösungsmitteln zusammen geschüttelt wird, ferner von der Zusammensetzung der letzteren u. s. w., so dass die verschiedensten Resultate erhalten werden können, je nachdem die Arbeitsbedingungen schwanken. Um nun einheitliches Arbeiten zu ermöglichen, sind in den meisten Ländern, auf Anregung der landwirthschaftlichen Versuchsstationen, Normalmethoden aufgestellt worden, nach welchen die für den Handel geltenden Analysen ausgeführt werden müssen, und welche dem Chemiker im allgemeinen wenig Spielraum lassen.

Die Calciumphosphate lassen sich in Hinsicht auf ihre Verwendung als Düngemittel in drei Classen theilen: 1. die Mineralphosphate, welche als Rohmaterial dienen, 2. die Superphosphate und Präcipitate, und 3. die Thomasmehle.

Bei den Mineralphosphaten kommt die Gesammtmenge der dreibasischen Phosphorsäure in betracht, deren Bestimmung nicht besonders zu besprechen ist (vergl. S. 810, 7.), bei den Superphosphaten die wasserlösliche und die citratlösliche (zurückgegangene) Phosphorsäure; die Präcipitate enthalten nur citratlösliche Phosphorsäure. Bei den Thomasmehlen ist in neuerer Zeit nur die citronensäurelösliche Phosphorsäure von werthbestimmender Bedeutung. Nach diesem Gesichtspunkte sind die im Folgenden angeführten analytischen Methoden geordnet.

Es ist von vornherein darauf hingewiesen worden, dass bei sämmtlichen Methoden, welche von der Gewinnung einer phosphorsäurehaltigen Lösung mittelst Wasser, Ammoniumcitrat oder Citronensäure ausgehen, zu unterscheiden ist zwischen einem conventionellen Theil des Verfahrens, bestehend in der erwähnten Extraction, und einem streng analytischen Theil, welcher die Bestimmung der in den erhaltenen Auszügen vorhandenen Phosphorsäure zum Zweck hat. Bei den einzelnen Methoden wird die Bedeutung, welche dieser Unterschied für die Analyse hat, hervorgehoben werden.

Der Verband landwirthschaftlicher Versuchsstationen hat im Jahre

1890 in Bremen folgende Beschlüsse betreffs einheitlicher Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngemittel zusammengestellt [1]).

A. Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium und allgemeine Bestimmungen.

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung zu beschränken.

3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen. Die eine Hälfte der Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zu einer Höhe von 1 kg in unvorbereitetem Zustande in dicht schliessenden Gläsern in einem kühlen Raume ein Vierteljahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, soweit nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bei 105° bis 110° C. bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend einer Form verlieren können, ist dieses ausserdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, dass, soweit es sich um die Feststellung des Gehalts bei der Controle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Glasgefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250 bis 500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesendeten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muss sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden

B. Die Untersuchung phosphorsäurehaltiger Düngemittel.

1. Die Extraction der Superphosphate soll in der Weise geschehen, dass 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesammte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und filtrirt.

Die Einführung dieses Verfahrens erfolgte vom 1. Januar 1891 ab.

---

[1]) Die landw. Versuchsstationen 38, 303 (1890).

Anmerkung. Zur Ausführung des Schüttelns werden Schüttelmaschinen empfohlen, welche durch Handbetrieb oder irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl werden 150 Touren pro Minute empfohlen.

2. Die Lösungen von Doppelsuperphosphaten (das sind reinere, von der Hauptmasse des Calciumsulfats getrennte Superphosphate) müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure gekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 ccm Lösung des Superphosphats sind 10 ccm concentrirte Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) zu verwenden.

3. Bei Schiedsanalysen ist die Molybdänmethode anzuwenden. [Im September 1891 wurde in Halle der Beschluss gefasst: „Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten kann mit Hülfe der Citratmethode [1]) ausgeführt werden“ [2]).]

4. Zur Bestimmung des Eisen- und Thonerdegehalts in Rohphosphaten wird vorläufig das Glaser'sche Verfahren als maassgebend erklärt:

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und in etwa 12,5 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm Filtrat (= 1 g Substanz) werden in einen Viertelliterkolben gebracht, dazu kommen 25 ccm Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht.

Man lässt den Kolben etwa fünf Minuten stehen und schüttelt ihn einige Male, setzt dann etwa 100 ccm Alkohol (95 proc.) zu und kühlt den Kolben ab, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Contraction statt. Nun lüftet man den Stöpsel, füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von neuem. Nach halbstündigem Stehen wird filtrirt. 100 ccm Filtrat (= 0,4 g Substanz) werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol entfernt ist. Die alkoholfreie Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens.

Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Man lässt erkalten, filtrirt ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd plus phosphorsaurer Thonerde. Die Hälfte des ermittelten Gewichtes nimmt man als aus $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ be-

---

[1]) Um irrthümlicher Auffassung vorzubeugen, sei darauf aufmerksam gemacht, dass man bei der Phosphatanalyse unter „Citratmethode“ die directe Ausfällung der Phosphorsäure mittelst ammoniumcitrathaltiger Magnesiamischung versteht. Dieser Ausdruck hat also mit dem Ausziehen der „citratlöslichen Phosphorsäure“ mittelst Ammoniumcitrat nichts gemein. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 40, 32 (1892).

stehend an. (Nach dieser Methode kann man die Bestimmung in $1^1/_2$ bis 2 Stunden bequem ausführen.)

5. (Die unter diesem Abschnitt gegebene Vorschrift über Bestimmung des Feingehaltes der Thomasmehle hat heute keine Bedeutung mehr, siehe Thomasmehl.)

6. Für die Feuchtigkeitsbestimmung der Superphosphate werden 10 g der Probe drei Stunden lang auf 100° C. erhitzt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit.

7. Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten und der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten werden 5 g in 50 ccm Königswasser gelöst, welches besteht aus 3 Thln. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und 1 Thl. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht, oder mit 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht und 50 ccm Schwefelsäure von 1,8 spec. Gew. eine halbe Stunde gekocht.

Unter Zugrundelegung der vorstehenden Bestimmungen gestalten sich die einzelnen Untersuchungen wie folgt.

I. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.

a) Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode.

50 ccm (= 1 g Substanz) des Filtrates, erhalten nach S. 808 1., versetzt man mit 50 ccm vorschriftsmässig bereiteter Citratlösung (siehe unten), fügt 25 ccm Magnesiamischung (s. unten) hinzu, schüttelt eine halbe Stunde, filtrirt durch den Goochtiegel, trocknet, glüht drei bis fünf Minuten lang im Rössler'schen Ofen (Fig. 73) und wägt nach dem Erkalten.

Fig. 73.

Die Lösungen der Doppelsuperphosphate sind gemäss S. 809 2. in folgender Weise zu behandeln.

25 ccm (= 0,5 g Substanz) werden, nach vorherigem Verdünnen mit 50 bis 75 ccm Wasser, mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) versetzt und eine Stunde auf dem Sandbade erhitzt; hierauf wird die stark saure Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamischung hinzu und verfährt wie vorhin bei den Superphosphaten. Der Magnesianiederschlag muss ca. zehn Minuten im Rössler'schen Ofen geglüht werden.

Darstellung der Citratlösung: 1100 g reinste Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit 4000 ccm 24proc. Ammoniak versetzt und auf 10 000 ccm aufgefüllt.

Darstellung der Magnesiamischung: 550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium werden in 6500 ccm Wasser und 3500 ccm 24 proc. Ammoniak gelöst.

b) Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Obschon für diese genaueste Methode der Phosphorsäurebestimmung nach Sonnenschein specielle Vorschriften, z. B. von Fresenius, vorliegen, sind doch bei den Düngeranalysen Differenzen entstanden, welche zu mehrfachen Modificationen der Ausführung geführt haben. Eigentlich ist es, wie Wagner[1]) mit Recht sagt, Sache jedes Analytikers, die in einer, nach conventioneller Methode erhaltenen Lösung befindliche Phosphorsäure zu bestimmen, und es ist auch, soweit dem Verfasser bekannt, bis dahin von den landwirthschaftlichen Versuchsstationen noch keine Modification als Normalmethode vereinbart worden. Von allgemeiner Wichtigkeit bei der Anwendung der Methode ist die Abwesenheit von Kieselsäure und von Salzsäure in der zu fällenden Lösung. In der Praxis vielfach benutzte Methoden sind unter anderem die beiden nachstehenden.

Böttcher empfiehlt die folgende Ausführung der Molybdänmethode, nach welcher seit Jahren an der Versuchsstation Möckern gearbeitet wird[2]).

Man versetzt 25 resp. 50 ccm der kieselsäurefreien Phosphatlösung, welche (bei einem Gehalt des Materials von ca. 20 Proc. Phosphorsäure) 0,1 resp. höchstens 0,2 g Phosphorsäure enthalten kann, in einem Becherglase oder Erlenmeyerkolben von ca. 300 ccm Inhalt mit so viel Molybdänlösung (s. unten), dass ca. 100 ccm derselben auf 0,1 g Phosphorsäure kommen, und digerirt das Ganze vier bis sechs Stunden im Wasserbade bei 60° C. Nach dem Erkalten filtrirt man eine kleine Probe der klaren Flüssigkeit in ein Reagensglas, fügt das doppelte Volumen Molybdänlösung hinzu und kocht auf; entsteht hierbei noch ein Niederschlag, so bringt man die Flüssigkeit quantitativ in das Gefäss zurück, fügt entsprechend mehr Molybdänlösung hinzu und digerirt von neuem einige Zeit. Bleibt das Filtrat bei der erwähnten Probe klar, oder scheidet sich nur ein weisser Niederschlag von Molybdänsäure aus, so filtrirt man nach dem Erkalten die gesammte Flüssigkeit, wäscht den gelben Niederschlag mit verdünnter Molybdän-

[1]) Chem.-Ztg. 21, 905 (1897). — [2]) Böckmann-Lunge, Chem.-techn. Unters.-Methoden, II, S. 395 (1900).

lösung (1 : 3) oder verdünnter Ammoniumnitratlösung [1]) (s. unten) durch wiederholtes Decantiren (acht- bis neunmal) so lange aus, bis die Kalkreaction verschwunden ist, bis also eine Probe des Filtrates, mit Ammoniak übersättigt, auf Zusatz von Ammoniumoxalat sich nicht mehr trübt, oder bis 1 ccm des Waschwassers mit 10 ccm absolutem, mit ein wenig Schwefelsäure angesäuertem Alkohol keine Trübung mehr erzeugt. (Die Filtration, sowie das Auswaschen des Niederschlages muss natürlich in ammoniakfreier Atmosphäre erfolgen.)

Der gelbe Niederschlag wird nun in verdünntem (1 : 3), erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung durch dasselbe Filter filtrirt und das Glasgefäss sowie das Filter mit heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, quantitativ ausgewaschen. Das Filtrat wird mit so viel concentrirter Salzsäure versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern nur ganz allmählich wieder auflöst. Nach vollständiger Abkühlung der Mischung setzt man tropfenweise, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe — ohne die Wände des Glases zu berühren — so viel Chlormagnesiummischung (s. unten) hinzu, dass auf 0,1 g P_2O_5, 10 ccm von letzterer kommen, fügt noch ein Drittel des Volumens concentrirtes Ammoniak hinzu, so dass das Volumen der gesammten Flüssigkeit circa 110 ccm beträgt, rührt um und lässt zwei Stunden an einem kühlen Orte stehen.

Zum Filtriren des Ammonium-Magnesiumphosphats zieht Böttcher ein Papierfilter dem Goochtiegel vor, weil fein krystallinische Niederschläge leicht durch das Asbestfilter hindurchgehen. Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) so lange ausgewaschen, bis die Chlorreaction verschwunden ist. Bezüglich der weiteren Behandlung des Niederschlages siehe: die Bestimmung des Magnesiums unter Magnesium. Das Glühen geschieht entweder über dem Gebläse oder im Rössler'schen Ofen bis zur Gewichtsconstanz. Das Gewicht des Magnesiumpyrophosphats, mit 0,6396 multiplicirt, giebt die Menge der im angewandten Volumen Phosphatlösung enthaltenen Phosphorsäure.

Darstellung der Molybdänlösung: 500 g reine Molybdänsäure werden in einem Gemisch von 1 Liter Wasser und 1 Liter Ammoniak (0,91 spec. Gewicht) gelöst; diese Lösung wird allmählich in 8 Liter Salpetersäure gegossen, welche durch Vermischen von 2 Litern Säure vom spec. Gewicht 1,4 und 6 Litern Wasser erhalten wurde.

Darstellung der Magnesiamischung: 550 g krystallisirtes Chlormagnesium und 700 g Chlorammonium werden in Wasser gelöst,

[1]) Das Auswaschen kann auch mit verdünnter Salpetersäure (1 proc.), oder, nach Fresenius, mit einer Flüssigkeit geschehen, welche aus 100 Thln. Molybdänlösung, 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) und 80 Thln. Wasser besteht.

mit 3500 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,97) versetzt und zu 10 Litern aufgefüllt.

Verdünnte Ammoniumnitratlösung: 150 g Ammoniumnitrat und 10 ccm Salpetersäure werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

P. Wagner fügt zu der mit Molybdänlösung zu fällenden Phosphatlösung eine gewisse Menge Ammoniumnitrat, wodurch bekanntlich nicht allein an Molybdänlösung gespart, sondern auch eine schnellere Abscheidung des gelben Niederschlages erzielt wird. Die Ammoniumnitratlösung enthält 750 g Salz in 1 Liter Flüssigkeit. Von derselben fügt man zu den vorhin erwähnten Mengen Phosphatlösung so viel hinzu, dass die Gesammtflüssigkeit, nach Zusatz von 50 ccm Molybdänlösung (s. unten) auf je 0,1 g P_2O_5, 15 Proc. Ammoniumnitrat enthält. Nachdem man die Mischung auf dem Wasserbade etwa zehn Minuten lang auf 80° bis 90° erhitzt und danach eine Stunde lang zum Abkühlen hingestellt hat, filtrirt man und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Ammoniumnitratlösung (s. vorhin) vollständig aus. Alsdann spritzt man den Niederschlag mit $2^1/_2$ proc. Ammoniaklösung von dem durchstossenen Filter in das Gefäss zurück und giebt noch so viel derselben Ammoniaklösung (mit welcher man auch das Filter auswäscht) hinzu, dass das Gesammtvolumen der Lösung ca. 75 ccm beträgt. Das Fällen mit Magnesiamischung, deren Concentration unten angegeben ist, geschieht in derselben Weise wie vorhin (10 ccm auf je 0,1 g P_2O_5), jedoch fällt der nachträgliche Zusatz von Ammoniak hier fort.

Nach zweistündigem Stehen wird der Niederschlag mit $2^1/_2$ proc. Ammoniak ausgewaschen und in der vorhin angegebenen Weise weiter behandelt.

Darstellung der Molybdänlösung: 150 g Ammoniummolybdat werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst; die Lösung wird in 1 Liter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 gegossen.

Darstellung der Magnesiamischung: Man löst 55 g krystallisirtes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 Liter $2^1/_2$-procentigem Ammoniak.

Was die Uebereinstimmung der Resultate anlangt, wie sie nach der Molybdänmethode einerseits und nach der Citratmethode andererseits erhalten werden, so lässt dieselbe nichts zu wünschen, trotzdem das Verfahren von Sonnenschein als eine exacte, wissenschaftliche Methode zu betrachten ist, während die Citratmethode als Compensationsmethode ein wesentlich technisches Verfahren darstellt. Der Zusatz von Ammoniumcitrat hat den Zweck, die Ausfällung der Basen wie Kalk, Eisen, Thonerde beim Versetzen der Phosphatlösung mit der stark alkalischen Magnesiamischung zu verhindern, was indess nicht vollständig erreicht wird. Dagegen bleibt, infolge des grossen Gehaltes der Lösung an Ammoniumsalzen, ein Theil des Ammonium-Magnesium-

phosphats gelöst, und die Erfahrung hat gelehrt, dass hierdurch ein genügender Ausgleich der Fehler stattfindet.

II. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten, Präcipitaten etc.

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure, welche, wie S. 805 und 806 ausgeführt wurde, als Dicalciumphosphat in den Düngstoffen enthalten ist, hat zu den meisten Controversen und demnach zur Aufstellung zahlreicher Methoden Anlass gegeben. Die Schwierigkeit beruht vor allem darin, dass das als bestes Lösungsmittel für Dicalciumphosphat von Fresenius, Neubauer und Luck[1]) angegebene Ammoniumcitrat keine absolute Trennung dieser Calciumverbindung von dem Tricalciumphosphat gestattet; dasselbe löst von den in einem Dicalciumphosphat enthaltenen 40,3 Proc. Phosphorsäure nur 38,4 Proc. auf, während es andererseits auch von den, in einem Phosphorit in der Form von Tricalciumphosphat enthaltenen 32 Proc. Phosphorsäure, 0,54 Proc. auflöst. Ferner aber hängt die Einwirkung dieses Lösungsmittels ab von seiner Zusammensetzung, von der angewandten Menge und der Temperatur, von der mehr oder minder feinen Beschaffenheit der zu behandelnden Substanz, sowie von den darin vorkommenden Nebenbestandtheilen, Factoren genug, um die Resultate unsicher zu machen. Hierzu kommt aber noch, dass der praktische Düngewerth, wie er durch Culturversuche festgestellt wurde, sich nicht immer mit dem durch die Analyse ermittelten deckte, weshalb P. Wagner eine Methode festgestellt hat, welche den eigentlichen landwirthschaftlichen Werth der Superphosphate etc. ergeben soll (S. 816).

In anbetracht dieser Schwierigkeiten musste, um Streitfälle nach Möglichkeit zu verhüten, ein einheitliches Arbeitsverfahren angenommen werden, und als solches hat die Conferenz der deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen in Halle im December 1881, das von Petermann aufgestellte Verfahren, obwohl unter ausdrücklicher Betonung der Mängel desselben, adoptirt.

Die zur Ausführung der Petermann'schen Methode dienende Ammoniumcitratlösung wird bereitet, indem man zunächst 400 g Citronensäure in Wasser löst, mit Ammoniak neutralisirt, zu 2 Litern auffüllt und dann das specifische Gewicht der Lösung auf 1,09 bringt. 1 Liter von dieser Lösung versetzt man mit 50 ccm 10 procentigem Ammoniak.

Die Citratlösung muss alkalisch sein, weil sonst die freie, wasserlösliche Phosphorsäure aus dem Ammoniumcitrat Citronensäure frei macht, letztere aber aus unaufgeschlossenem Tricalciumphosphat

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 152 (1871).

Phosphorsäure in Freiheit setzen würde. Der Gehalt an löslicher Phosphorsäure würde in diesem Falle zu hoch gefunden werden.

Man zerdrückt 5 g des Superphosphats in einer Reibschale und spült die Masse mit 100 ccm Citratlösung in einen 250 ccm-Kolben. Nachdem man eine Stunde bei 40° digerirt hat, füllt man bis zur Marke, filtrirt und bestimmt in 250 ccm des Filtrates die Phosphorsäure nach S. 810 a). Bei dieser Methode wird die wasserlösliche Phosphorsäure mit ausgezogen und gefällt.

Es ist aber vom Verbande der landwirthschaftlichen Versuchsstationen im September 1896 [1]) in Wiesbaden folgender Beschluss gefasst worden: In Superphosphaten ist der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure, nach Petermann, auf Verlangen gesondert zu ermitteln und mitzutheilen, und nicht die Summe von wasserlöslicher und citratlöslicher Phosphorsäure als „citratlöslich" zu bezeichnen.

Zur Begründung dieses Beschlusses wurde ausgeführt, dass, wenn auch die zurückgegangene (citratlösliche) Phosphorsäure unter manchen Verhältnissen gleiche Wirkung zeigen mag wie die wasserlösliche, der Landwirth doch genau weiss, warum und in welchen Fällen er gerade wasserlösliche Phosphorsäure anwenden muss. Bei der summarischen Bestimmung ist der Käufer aber nicht einmal sicher darüber, ob überhaupt wasserlösliche Phosphorsäure vorhanden ist und ob anstatt des Superphosphats nicht ein Präcipitat vorliegt.

Petermann hat in der Folge seine Methode in der Weise abgeändert, dass er zuerst die wasserlösliche Phosphorsäure auszieht und darauf den Rückstand mit Citratlösung behandelt, ein Verfahren, welches umständlicher ist, aber nach Böttcher's Untersuchungen [2]) keine genaueren Resultate liefert als das einfachere.

Man nimmt von Superphosphaten, die über 20 Proc. Phosphorsäure enthalten, sowie von Präcipitaten 1 g, von solchen, die 10 bis 20 Proc. enthalten, 2 g, und von solchen mit weniger als 10 Proc. Phosphorsäure, sowie von zusammengesetzten Düngemitteln 4 g, zerreibt die Substanz erst trocken, dann mit 20 bis 25 ccm Wasser, decantirt auf ein Filter und fängt das Filtrat in einem 250 ccm fassenden Kölbchen auf. Nachdem man diese Operation dreimal wiederholt hat, bringt man den Rückstand aufs Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat ungefähr 200 ccm beträgt. Sollte das Filtrat trübe sein, so fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu.

Das Filter mit dem Rückstande bringt man in ein 250 ccm fassendes Kölbchen, fügt 100 ccm Ammoniumcitrat (siehe unten) hinzu, lässt 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und schüttelt zuweilen um. Hierauf digerirt man eine Stunde im Wasserbade bei 40° C., füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, filtrirt, nimmt 50 ccm vom

---

[1]) Die landw. Versuchsstationen 49, 60 (1898). — [2]) Chem.-Ztg. 22, 201 (1898).

Filtrat und 50 ccm der zuerst erhaltenen wässerigen Lösung, und bestimmt in diesem Gemisch die Summe der wasserlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode.

Die Citratlösung wird bereitet, indem man 1 Liter von der nach S. 814 hergestellten neutralen Lösung (vom spec. Gewicht 1,09) mit 50 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0,92 versetzt.

Böttcher[1]) hat eine grosse Anzahl Bestimmungen veröffentlicht, die theils nach der alten Petermann'schen Vorschrift, unter den von verschiedenen Analytikern gebrauchten Abweichungen, theils nach der neuen Petermann'schen Methode ausgeführt wurden, und wobei sich, für halb aufgeschlossenes Knochenmehl und Präcipitate, Differenzen von 3 bis 7 Proc. (auf etwa 12 bis 20 Proc. Phosphorsäuregehalt) herausstellten; bei Superphosphaten waren die Differenzen geringer, ca. 0,2 bis 1 Proc. Aus den Versuchen geht hervor, wie nothwendig es ist, bei conventionellen Methoden, wie der in Rede stehenden, absolut genau nach der gegebenen Vorschrift zu arbeiten, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen.

Die Wagner'sche Methode hat, wie S. 814 erwähnt, den Zweck, die Phosphorsäure in den Düngemitteln in der Weise zu bestimmen, dass der gefundene Gehalt den wirklichen Maassstab für den landwirthschaftlichen Düngewerth des Productes giebt. Man spricht also bei diesem Verfahren anstatt von citratlöslicher, richtiger von wirksamer Phosphorsäure, um so mehr, als die Extraction mit saurer Citratlösung erfolgt.

Nach P. Wagner[2]) zerreibt man 5 g Phosphoritsuperphosphat mit verdünnter saurer Citratlösung (siehe unten), bis das Ganze als feines Pulver in eine Halbliterflasche geschlämmt ist. Darauf füllt man mit derselben Lösung bis zur Marke auf, lässt die Flasche unter häufigem Umschütteln 18 Stunden lang bei 13 bis 18° stehen, filtrirt und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrate nach der Molybdän- (S. 811) oder der Citratmethode.

Zur Ausführung letzterer Methode versetzt man 100 ccm des Filtrates mit 50 ccm einer Mischung aus gleichen Volumen alkalischer Citratlösung und Magnesiamischung (s. unten). Ueber die weiteren Operationen siehe S. 810.

Concentrirte saure Citratlösung. Eine wässerige Auflösung von 150 g Citronensäure wird mit Ammoniak neutralisirt, darauf mit 10 g Citronensäure versetzt und zu 1 Liter verdünnt.

Verdünnte saure Citratlösung. 1 Vol. der concentrirten Lösung wird mit 4 Vol. Wasser vermischt.

Alkalische Citratlösung. 200 g Citronensäure werden in so viel Ammoniakflüssigkeit von 20 Proc. gelöst, dass das Volumen der Lösung 1 Liter beträgt.

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Chem.-Ztg. 22, 201 (1898).

Magnesiamischung. 110 g reines, krystallisirtes Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden in 700 ccm 8 procentigem Ammoniak und 1300 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird nach mehrtägigem Stehen filtrirt.

Die Wagner'sche Methode eignet sich gleich gut zur Werthbestimmung der Phosphoritsuperphosphate, Doppelsuperphosphate, als auch der Kalkpräcipitate. Von Böttcher angestellte vergleichende Versuche nach der Wagner'schen Methode und nach der in Halle adoptirten alten Petermann'schen Methode haben ergeben, dass bei halb aufgeschlossenen oder präparirten Knochenmehlen die Zahlen sich fast genau deckten, wenn man bei Anwendung des Petermann'schen Verfahrens 2,5 g Substanz in Arbeit nimmt und im übrigen wie S. 815 beschrieben verfährt.

Bei Präcipitaten ergiebt das Wagner'sche Verfahren um circa 3 Proc. höhere Zahlen. Dennoch hält Böttcher die letzteren für die richtigeren, weil sie insofern wissenschaftlich begründet sind, als sie sich mit den Ergebnissen der Düngungsversuche decken.

Es dürfte sich daher nach Böttcher empfehlen, die citratlösliche oder wirksame Phosphorsäure in allen künstlichen Düngemitteln — mit Ausnahme der Thomasmehle — nach der Wagner'schen Methode zu bestimmen, besonders da sich dieselbe noch vereinfachen lässt.

Anstatt nämlich die Substanz 18 Stunden lang zu digeriren und die Mischung öfter umzuschütteln — eine Operation, welche von den verschiedenen Analytikern sicherlich in verschiedener Weise ausgeführt wird — genügt es nach Böttcher, die Mischung 30 Minuten in einem Rotirapparat (s. Thomasmehle S. 821) zu schütteln. Die von Genanntem veröffentlichten Zahlen [1]) rechtfertigen diese bedeutende Abkürzung des Verfahrens vollauf, so dass wohl kein Bedenken vorliegt, dasselbe einzuführen. Man verfährt demnach folgendermaassen:

5 g Substanz zerreibt man mit verdünnter saurer Citratlösung (s. oben) unter Abschlämmen fein, spült in eine Stohmann'sche Halbliterflasche und füllt mit verdünnter saurer Citratlösung, welche Zimmertemperatur haben muss (ca. 17,5^0), bis zur Marke auf; hierauf verschliesst man die Flasche mit einem Kautschukstopfen und bringt dieselbe 30 Minuten in einen Rotirapparat, der sich 30- bis 40 mal in der Minute um seine Axe dreht. Die Mischung wird dann filtrirt und in 100 ccm des Filtrats — bei Präcipitaten in 50 ccm — die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt.

Da die Filtrate häufig trübe durch die Filter laufen, besonders bei den Präcipitaten, so empfiehlt es sich, das Filtrirpapier zu benutzen, welches Wagner zum Filtriren der Thomasmehllösungen (s. S. 821) verwendet.

[1]) Loc. cit.

Thomasmehl.

Das sogenannte Thomasmehl wird durch Mahlen der bei der Darstellung von Flusseisen nach dem basischen Verfahren von Thomas-Gilchrist erhaltenen Schlacke gewonnen. Der Phosphorsäuregehalt in demselben variirt von 12 bis 24 Proc. (im Mittel ca. 17 Proc.). Daneben enthält das Product in Durchschnittszahlen 50 Proc. Kalk, 5 Proc. Magnesia, 14 Proc. Eisenoxyd und Eisenoxydul, 2 Proc. Thonerde, 4 Proc. Manganoxydul, 8 Proc. Kieselsäure, 0,22 Proc. Schwefeltrioxyd und 0,5 Proc. Schwefel. Was den Kieselsäuregehalt betrifft, so muss bemerkt werden, dass die Eisenwerke, auf den Vorschlag von Hoyermann hin, häufig der flüssigen Schlacke eine gewisse Menge Quarzsand zusetzen, wodurch Silicatphosphat gebildet wird, welches reicher an löslicher Phosphorsäure ist.

Die Bedeutung des Productes für die Landwirthschaft beruht in dem S. 806 erwähnten Gehalt an vierbasischem Calciumphosphat, wobei der hohe Gehalt an Eisenoxydul und Sulfiden sich als nicht schädlich für die Vegetation erwiesen hat. Die Ansichten über die Werthbestimmung dieses Düngemittels haben aber im Laufe der 20 Jahre, während welcher dasselbe im Gebrauch ist, gewechselt. Lange Zeit hindurch wurde das Mehl nach seinem Gesammtgehalt an Phosphorsäure, sowie nach der Feinheit der Mahlung bewerthet. Den Gehalt an Feinmehl bestimmte man durch Absieben einer gewogenen Menge Mehl auf einem Sieb von bestimmter Beschaffenheit und Zurückwägen des auf demselben verbleibenden gröberen Pulvers.

Directe Düngungsversuche, ausgeführt von P. Wagner in Darmstadt, sowie von Maercker u. A., führten indess, in ähnlicher Weise wie bei der Untersuchung der Superphosphate (S. 814), zur Aufstellung von analytischen Methoden, welche sich auf die Bestimmung der in Citratlösungen löslichen Phosphorsäure gründeten, da Wagner, und auch Maercker, fand, dass die Citratlöslichkeit annähernd dem Düngwerthe entspricht. Die den landwirthschaftlichen Werth bedingende vierbasische Phosphorsäure löst sich in saurer Ammoniumcitratlösung und, wie Wagner später fand, in noch mehr dem Düngwerth entsprechender Weise, in verdünnter Citronensäure. Beide Methoden sollen hier besprochen werden; die auf der Löslichkeit in saurer Citratlösung beruhende, wurde vom Verband der landwirthschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche seit dem 1. Juli 1895 als maassgebend („officielle Methode") bezeichnet und wird in folgender Weise ausgeführt.

Bestimmung der in saurer Citratlösung löslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen

nach P. Wagner[1]).

I. Darstellung der Lösungen.

1. Concentrirte Ammoniumcitratlösung. Dieselbe soll in 1 Liter genau enthalten: 150 g krystallisirte reine Citronensäure und 93 g Ammoniakstickstoff (27,93 g NH_3). Die Citronensäure ist genau abzuwägen und der Ammoniakgehalt genau zu ermitteln. Das specifische Gewicht der Lösung muss 1,0705 betragen.

Zur Bereitung von 10 Litern dieser Citratlösung löst man 1500 g Citronensäure in ca. 2 Litern Wasser und 3500 ccm 8 procentigem Ammoniak und verdünnt die abgekühlte Lösung mit Wasser genau auf 8 Liter. 25 ccm dieser Lösung verdünnt man auf 250 ccm und destillirt 25 ccm der letzteren Lösung auf Zusatz von ca. 3 g gebrannter Magnesia und 200 ccm Wasser, wobei man das Ammoniak in 40 ccm $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure auffängt. Entspricht z. B. der gefundene Ammoniakstickstoff 20 ccm $\frac{n}{4}$-Natronlauge, so enthalten die 8 Liter concentrirte Citratlösung $\frac{20 \cdot 0{,}0035}{2{,}5} \cdot 8000 = 224{,}0$ g Ammoniakstickstoff[2]). Um also aus den 8 Litern Citratlösung (mit 1500 g Citronensäure und 224 g Stickstoff) 10 Liter Citratlösung herzustellen, welche enthalten sollen: 1500 g Citronensäure und 230 g Stickstoff, sind den 8 Litern hinzuzufügen: 2 Liter Wasser, enthaltend 230 — 224 = 6 g Ammoniakstickstoff oder 7,3 g Ammoniak, oder 91 g 8 procentiges Ammoniak, oder 94 ccm Ammoniak von 0,967 spec. Gewicht.

2. Verdünnte Ammoniumcitratlösung. 2 Vol. concentrirte Citratlösung werden mit 3 Vol. destillirtem Wasser verdünnt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 19, 1419 (1895). — [2]) Allgemein: Die vorgelegten 40 ccm $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure entsprechen 80 ccm $\frac{n}{4}$-Schwefelsäure, bezw. $\frac{n}{4}$-Natronlauge. Wurden nun p ccm Natronlauge zum Zurücktitriren verbraucht, so ist eine Menge Ammoniak gebunden worden, welche $(80 - p)$ ccm $\frac{n}{4}$-Natronlauge entspricht. Es entspricht aber 1 ccm $\frac{n}{4}$-Natronlauge $\frac{14}{4 \cdot 1000} = 0{,}0035$ g Ammoniakstickstoff. Folglich entsprechen $(80 - p)$ ccm Natronlauge, $(80 - p)$ 0,0035 g Stickstoff. Da nun 2,5 ccm Ammoniumnitratlösung destillirt wurden, so ergiebt die Proportion:

$$2{,}5 : (80 - p)\ 0{,}0035 = 8000 : x,$$

die Menge Stickstoff, welche in 8000 ccm Citratlösung enthalten ist, zu

$$x = \frac{(80 - p)\ 0{,}0035}{2{,}5}\ 8000.$$

3. Molybdänlösung. Dieselbe kann nach einer der folgenden Vorschriften bereitet werden:

a) 125 g chemisch reine Molybdänsäure werden in einem Literkolben mit ca. 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Zufügen von ca. 300 ccm 8 procentigem Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und in 1 Liter Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° stehen gelassen und filtrirt.

b) 150 g chemisch reines Ammoniummolybdat werden in einer Literflasche in ca. 500 ccm Wasser gelöst. Die Lösung giesst man in 1 Liter Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht, fügt 400 g Ammoniumnitrat hinzu, verdünnt das Ganze auf 2 Liter, lässt 24 Stunden bei ca. 35° stehen und filtrirt.

4. Magnesiamischung, s. S. 817.

II. Ausführung der Methode.

5 g Thomasmehl (ungerieben und ungesiebt, also im Zustande der Untersuchungsprobe bezw. der Handelswaare) bringt man in eine Halbliterflasche und füllt mit verdünnter Ammoniumcitratlösung, deren Temperatur 17,5° beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in einem Rotirapparat, der sich 30- bis 40 mal pro Minute um seine Axe dreht, geschüttelt. Hierauf wird sofort filtrirt.

50 ccm des Filtrats werden in einem Becherglase mit 100 ccm Molybdänlösung versetzt und 10 bis 15 Minuten lang auf ein, auf 80 bis 95° erwärmtes Wasserbad gestellt, worauf man bei Zimmertemperatur erkalten lässt. Man filtrirt, wäscht den gelben Niederschlag mit 1 procentiger Salpetersäure aus und löst ihn in ca. 100 ccm ungewärmtem 2 procentigem Ammoniak auf. Die Lösung wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamischung (S. 817) versetzt und bedeckt zwei Stunden lang stehen gelassen. Die weitere Behandlung des Niederschlages: Filtriren im Gooch tiegel oder auf dem Papierfilter, Waschen mit 2 procentigem Ammoniak, Glühen über dem Brenner und zuletzt zwei Minuten lang im Rössler'schen Ofen, weicht von der üblichen Arbeitsweise nicht ab.

III. Bemerkungen zu der vorstehenden Methode.

1. Es ist selbstverständlich, dass die Citratlösung auf das genaueste den vorgeschriebenen Gehalt an reiner Citronensäure und Ammoniakstickstoff enthalten muss. Abweichungen im Ammoniak- oder Citronensäuregehalt verändern den Ausfall der Bestimmung in erheblicher Weise (Citronensäure ist bekanntlich als krystallwasserhaltige Säure der Verwitterung unterworfen, worauf zu achten ist).

2. Die anzuwendende Citratlösung soll möglichst genau von mittlerer Zimmertemperatur (17,5° C.) sein. Abweichungen von dieser Temperatur bedingen grosse Fehler. Der Rotirapparat muss daher auch in einem Zimmer aufgestellt sein, dessen Temperatur derart ist, dass die Citratlösung während des halbstündigen Ganges des Apparates sich nicht verändert. (Jeder Grad Plus- oder Minus-Abweichung bedingt einen Fehler von — oder + 0,04 bis 0,05 Proc. Phosphorsäure.) Damit das Mehl sich beim Uebergiessen mit der Citratlösung nicht zusammenballt, übergiesst man es im Kolben zunächst mit 10 ccm Alkohol.

3. Es hat sich als durchaus unstatthaft erwiesen, an Stelle des vorgeschriebenen Rotirapparates einen Schüttelapparat zu verwenden. Die Schüttelapparate sind nicht überall von gleicher Construction, und sie arbeiten nicht mit überall gleicher Stärke, infolgedessen auch die Ergebnisse der Citratanalyse unter einander differirt haben. (Im Original befindet sich die Zeichnung eines von Wagner benutzten Rotirapparates von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt.)

4. Der Rotirapparat hat in der Minute nicht mehr als 40 und nicht weniger als 30 Umdrehungen zu machen, und die Dauer der Operation ist auf genau eine halbe Stunde zu bemessen. Nach Verlauf derselben ist sofort abzufiltriren, da längeres Stehenbleiben einen Fehler der Analyse nach oben oder unten bewirken kann.

5. Die Filtration muss möglichst beschleunigt werden, weshalb ein so grosses Faltenfilter zu benutzen ist, dass sogleich die ganze Flüssigkeitsmenge auf das Filter gebracht werden kann. Läuft die Flüssigkeit anfangs trübe, so ist sie auf das Filter zurückzugiessen, bis ein vollkommen klares Filtrat erzielt wird. Ein häufiges Zurückgiessen und eine hierdurch bedingte längere Dauer des Filtrirens ist jedoch unzulässig. Man muss Filtrirpapier von bester Beschaffenheit verwenden, wie solches von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt oder von Gerhardt in Bonn für diesen Zweck geliefert wird.

6. Die Ausfällung der Phosphorsäure muss mittelst Molybdänlösung geschehen, da eine directe Fällung mittelst Magnesiamischung zu hohe Resultate liefert, sobald der Kieselsäuregehalt der Lösung eine gewisse Grenze überschreitet (vergl. S. 823).

7. Zum Ausfällen der Phosphorsäure darf nicht eine beliebige Molybdänflüssigkeit verwendet werden, sondern nur die nach obiger Vorschrift bereitete ammoniumnitrathaltige Lösung.

8. Taucht das Becherglas, welches die Mischung aus Phosphat- und Molybdänlösung enthält, tief in das Wasserbad ein, so genügt schon eine Digestionsdauer von fünf Minuten, um alle Phosphorsäure vollständig zu fällen. Eine Digestionsdauer von 10 bis 15 Minuten ist die empfehlenswertheste. Wird dieselbe auf mehr als 50 Minuten

ausgedehnt, so wird, infolge einer zu grossen Verunreinigung des Niederschlages mit Kieselsäure, ein fehlerhaftes Resultat erhalten.

9. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass der gelbe Niederschlag sich in dem (ungewärmten) 2 procentigen Ammoniak sofort und vollkommen klar auflöst. Wird die Lösung erst nach längerem Stehen klar, was ein Zeichen für mitgefällte Kieselsäure ist, so ist die Arbeit zu verwerfen und die Molybdänfällung in einer neuen Probe zu wiederholen.

Zur Erläuterung der im Vorstehenden beschriebenen Wagner'schen Methode der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen sind noch einige Bemerkungen von Wichtigkeit. Die Methode beruht auf der „conventionellen" Definition des Begriffes der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. Man versteht unter „citratlöslicher Phosphorsäure der Thomasmehle" eben diejenige Menge Phosphorsäure, welche aus je 5 g Thomasmehl bei halbstündiger Behandlung mit 500 ccm verdünnter Citratlösung (60 g Citronensäure und 9,2 g Ammoniakstickstoff in 1 Liter enthaltend) von 17,5° C. in Lösung geht, also nicht diejenige Menge Phosphorsäure, welche aus einem Thomasmehl durch saure Ammoniumcitratlösung überhaupt in Lösung zu bringen ist. Die Definition beruht aber auf der durch Culturversuche festgestellten Thatsache, dass die auf solche Weise ausgezogene Menge Phosphorsäure ein Maassstab für den relativen Düngewerth der Thomasmehle ist. Demnach zerfällt die Methode in einen conventionellen Theil, die Herstellung der phosphorsäurehaltigen Lösung, und einen streng wissenschaftlichen Theil, die Bestimmung der Phosphorsäure in der erhaltenen Lösung. Die Methode hat daher nur so lange eine Bedeutung, als die conventionelle Definition aufrecht erhalten wird. So lange aber sind auch die in dem conventionellen Theile gegebenen, in den Bemerkungen 1 bis 5 zusammengefassten Vorschriften genau zu befolgen. Was die in den Punkten 6 und 7 enthaltenen Regeln für die eigentliche Bestimmung der Phosphorsäure anlangt, so sind diese Regeln von Wagner in der Weise aufgestellt worden, dass bei Befolgung derselben die sämmtliche in der eigenthümlich zusammengesetzten Lösung enthaltene Phosphorsäure, ohne Beimengung von Verunreinigungen (z. B. Kieselsäure), als Ammonium-Phosphormolybdatniederschlag erhalten wird. Die Fällung nach der Molybdatmethode ist jedenfalls die genaueste.

Da die Molybdatmethode aber umständlich ist, so ist von verschiedenen Seiten versucht worden, dieselbe durch die bequemere Citratmethode zu ersetzen und doch richtige Resultate zu erhalten. Diese Versuche haben Anlass zu Controversen gegeben, welche sich um die Frage drehen, in welcher Weise die directe Fällung mit Magnesiamischung zu erfolgen hat, damit die in dem Citratauszuge gelöst enthaltene Kieselsäure nicht mitgefällt wird.

Wagner selbst, in dem Bestreben, seine Methode zu vervollkommnen und abzukürzen, ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt [1]).

a) Die Fällung mit Magnesiamischung muss möglichst in dem frisch gewonnenen Citratauszuge geschehen, wobei es nicht darauf ankommt, ob man den Ammoniumphosphatniederschlag sogleich abfiltrirt oder ihn eine Stunde stehen lässt.

b) Um auch bei älteren Auszügen sicher zu sein, dass keine Kieselsäure abgeschieden wird, darf man nicht zuerst die alkalische Citratlösung und darauf die Magnesiamischung zusetzen, sondern man muss die Fällung mit einem Gemenge von alkalischer Citratlösung und Magnesiamischung bewirken. Die Citratlösung allein begünstigt nämlich die Abscheidung der Kieselsäure, das Ausfällen der Phosphorsäure dagegen verhindert dies.

Wagner's Vorschrift lautet daher: a) Die Bereitung der citrathaltigen Magnesiamischung. 200 g Citronensäure werden in 20 procentigem Ammoniak gelöst und die Lösung wird bis zu 1 Liter mit 20 procentigem Ammoniak verdünnt. Diese Lösung wird mit 1 Liter Magnesiamischung, S. 817, versetzt. b) Die Bestimmung der Phosphorsäure. 50 ccm des frisch bereiteten oder nicht mehr als eine Stunde alten Citratauszuges werden mit 50 ccm citrathaltiger Magnesiamischung versetzt und 30 Minuten lang ausgerührt. (Rührapparat nach Stutzer.) Der Niederschlag wird dann sogleich oder längstens nach einer Stunde im Goochtiegel abfiltrirt und auf bekannte Weise weiter behandelt.

Böttcher führt die directe Fällung der Phosphorsäure in folgendem, vom Verbande der landwirthschaftlichen Versuchsstationen geprüften und angenommenen Verfahren aus.

50 ccm der nach Wagner's Vorschrift (S. 820) frisch bereiteten sauren Citratlösung der Thomasmehle werden mit 50 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 811) und 25 ccm Magnesiamischung (S. 811) versetzt, hierauf sofort 30 Minuten im Schüttelapparate geschüttelt und möglichst bald durch den Goochtiegel filtrirt. Nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak (5 proc.) wird der Niederschlag getrocknet und wie gewöhnlich geglüht.

Böttcher legt Gewicht auf die möglichst baldige Abfiltrirung des Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlages, weil bei längerem Stehen Kieselsäure abgeschieden würde, was Wagner, wie oben ausgeführt, bestreitet.

Ganz besonders aber ist hervorzuheben, dass die Wagner'sche Methode nur für die Untersuchung von Thomasmehlen gilt, und nicht auch zur Prüfung anderer Phosphatdünger (Phosphoritsuperphosphate, Präcipitate) angewendet werden darf, weil die Citrat-

[1]) Chem.-Ztg. 21, 911 (1897).

lösung und die ganze Behandlung nur der Natur der Thomasmehle angepasst ist.

Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl
nach P. Wagner.

Aus dem vorhin genannten Umstande geht schon hervor, dass die Wagner'sche Methode abgeändert werden muss, falls die Natur der Thomasmehle sich ändert.

Letzteres ist nun thatsächlich eingetreten, indem der Gehalt der Schlacken an Kalk und Kieselsäure, bezw. der Gehalt an leicht zersetzbarem Calciumsilicat vielfach ein grösserer geworden ist. Dies hat zur Folge, dass ein Theil der freien Citronensäure des Ammoniumcitrats vom Kalk gebunden und somit nicht zur Lösung der Phosphorsäure verwandt wird. Demgemäss müsste der Gehalt des Lösungsmittels an freier Säure, im Verhältniss zur grösseren Basicität der Schlacke, erhöht werden. Wagner ist aber noch einen Schritt weiter gegangen und hat das saure Ammoniumcitrat durch eine verdünnte Lösung von Citronensäure ersetzt, eine Lösung, welche nebenbei den Vorzug besitzt, dass sie leichter in genauer Zusammensetzung herzustellen ist als die saure Citratlösung. Schon im Jahre 1893 hatte Wagner Extractionsversuche mit Citronensäurelösung gemacht und gefunden, dass in den weitaus meisten Fällen mit den Schlacken von der damaligen Zusammensetzung dieselben Resultate erhalten wurden, wie mit der sauren Citratlösung, dass dagegen auch Ausnahmen stattfanden; Gerlach und Passon[1]) waren zu ähnlichen Resultaten gelangt. Der Hauptgrund für die Beibehaltung der Citratlösung war aber der, dass diese Lösung nicht oder wenig auf die hin und wieder als Verfälschungen der Thomasmehle vorkommenden Mineralphosphate einwirkt, während freie Citronensäure erhebliche Mengen der letzteren auflöst. Man hatte also zu einer Zeit, wo die Bewerthung des Materials nicht allein nach dem Gehalte an leicht löslicher, sondern auch nach dem an Gesammtphosphorsäure üblich war, in der Anwendung der Citratlösung ein Mittel, den Zusatz von Mineralphosphaten zu entdecken. Da nun aber heute die Thomasmehle nur nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure, ohne Berücksichtigung ihres Gesammtphosphorsäuregehaltes, verkauft werden, so wird die genannte Verfälschung selbst nicht mehr als gewinnbringend betrachtet werden, und der erwähnte Vorzug der Citratlösung fällt fort.

Durch neuerdings ausgeführte Versuche hat Wagner festgestellt, dass der durch Anwendung der Citronensäuremethode gefundene Phos-

---

[1]) Chem.-Ztg. 20, 87 (1896).

phorsäuregehalt genau denselben Wirkungswerth der Thomasmehle angiebt, wie er durch Düngungsversuche gefunden wurde, und dass somit die neue Methode als richtiger anzuerkennen ist. Die Uebereinstimmung zeigt sich besonders bei Thomasmehlen von geringerem Löslichkeitsgrad, bei welchen die alte Methode kleinere Wirkungswerthe ergiebt, als die Düngeversuche. Was die Uebereinstimmung der Resultate, wie sie von verschiedenen Chemikern erhalten werden, anlangt, so beweisen zahlreiche Analysen, dass dieselbe so vollkommen ist, wie bei der alten Methode.

Die neue Citronensäuremethode ist demnach auch auf Grund der in Halle (Maercker) und Darmstadt (P. Wagner) ausgeführten Arbeiten, sowie auf grund einer analytischen Prüfung seitens 31 deutscher Versuchsstationen, vom Verbande landwirthschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche auf seiner am 30. October 1898 zu Berlin abgehaltenen XII. Hauptversammlung angenommen worden. Die zulässige Analysenlatitüde für citronensäurelösliche Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen wurde im September 1899 in München auf 0,5 Proc. festgesetzt.

Nach der neuesten Methode von Wagner verfährt man folgendermaassen: Man bringt in eine Halbliterflasche 5 ccm Alkohol (vergl. S. 821, 2.), alsdann 5 g Thomasmehl und füllt die Flasche mit 2 procentiger Citronensäurelösung (siehe unten) von 17,5° bis zur Marke. Alsdann verfährt man zum Ausschütteln genau wie S. 820 beschrieben wurde.

50 ccm des Filtrates werden in einem Becherglase mit 80 bis 100 ccm Molybdänlösung (S. 820) versetzt, durch Einstellen in ein Wasserbad auf 60 bis 70° erwärmt und bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Die weitere Behandlung ist unter genauer Beobachtung aller übrigen Verhältnisse dieselbe wie die S. 820 beschriebene.

Anstatt der Molybdatmethode kann auch die Citratmethode nach Wagner (S. 823) oder nach Böttcher (S. 823) angewandt werden. Obgleich die Parallelversuche nach der Molybdatmethode und die mit directer Fällung vorzügliche Uebereinstimmung in den Resultaten gezeigt haben, hält Wagner doch die letztere Methode für Schiedsanalyse als nicht zulässig. (Vergl. Die Bewerthung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure von P. Wagner, Berlin, P. Parey, 1899, S. 38, 42.)

Zur Bereitung der Citronensäurelösung stellt man sich zunächst eine concentrirte Lösung durch Auflösung von 1 g chemisch reiner, krystallisirter, unverwitterter Citronensäure in Wasser und Verdünnen auf 10 Liter dar. Die Lösung wird mit 5 g Salicylsäure versetzt.

Von dieser 10 procentigen Lösung verdünnt man genau 1 Vol. mit 4 Vol. Wasser und erhält auf diese Weise die zur Extraction dienende verdünnte, 2 procentige Citronensäurelösung.

Die Bemerkungen, mit welchen Wagner die Beschreibung seiner Methode begleitet, beziehen sich

1. auf die genaue Darstellung der Citronensäurelösung, wie sie vorhin angegeben wurde,

2. auf die genaue Einhaltung der Temperatur von 17,5° C., sowohl bei der zuzusetzenden Citronensäure als während des Ausschüttelns (siehe Bemerkung 2., S. 821).

3. auf die Nothwendigkeit des Alkoholzusatzes (s. S. 825 und S. 821, Bemerkung 2.).

4. Ferner gelten dieselben Bemerkungen, welche S. 821 unter 3., 4. und 5. gemacht wurden.

5. Als Halbliterflaschen für den Rotirapparat werden die von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt nach Wagner's Vorschrift zu beziehenden Flaschen empfohlen, deren Form so eingerichtet ist, dass das Mehl beim Rotiren nicht im Halse der Flasche festsitzen bleibt.

6. Um durch die Molybdänlösung keine Kieselsäure auszufällen, darf die Mischung nicht länger in das Wasserbad getaucht werden, als bis sie die Temperatur von 60 bis 70° erreicht hat. Zur Fällung eines kieselsäurefreien, gelben Niederschlages ist ferner erforderlich, dass man die Phosphatlösung sofort mit Molybdänlösung versetzt, und diesbezüglich ist das in der Bemerkung 9., S. 822, Gesagte zu beachten.

7. Bezüglich der directen Fällung mittelst alkalischer Magnesiamixtur gilt das S. 823 a) und b) Gesagte.

Wagner hat die Resultate seiner Arbeiten über das Thomasmehl in der S. 825 bezeichneten Schrift veröffentlicht.

Ein fernerer werthvoller Beitrag zu derselben Frage ist von M. Passon: Das Thomasmehl, seine Chemie und Geschichte, bei J. Neumann in Neudamm, 1901, erschienen.

Bei der Bestimmung der Gesammtphosphorsäure im Thomasmehl muss nach Loges die Anwendung oxydirender Lösungsmittel vermieden werden, weil durch diese auch der als Phosphid vorhandene Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. Zur Aufschliessung empfiehlt Genannter die concentrirte Schwefelsäure, und giebt eine Methode an, welche mit geringer Abänderung vom Verbande der landwirthschaftlichen Versuchsstationen im Jahre 1888 adoptirt worden ist[1]). Nach dem inden vorhergehenden Capiteln Ausgeführten hat diese Methode heute keine Bedeutung mehr zur Bewerthung der Thomasmehle, und sie wird hier nur der Vollständigkeit halber angeführt.

10 g Substanz werden mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis sich einige Zeit lang weisse Dämpfe entwickelt haben.

Es kann dieses in einem trockenen Halbliterkolben, der unter

---

[1]) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen 35, 438 (1888).

häufigem Umschwenken über dem Drahtnetze erhitzt wird, geschehen oder auch in einer Porcellanschale. Die Operation dauert nur etwa eine Viertelstunde.

Die Flüssigkeit wird ohne Berücksichtigung des unlöslichen Rückstandes auf 500 ccm gebracht und filtrirt.

Die durch Filtration geklärte Flüssigkeit trübt sich nach längerer Zeit infolge Ausscheidung von Calciumsulfat.

Es ist gleichgültig, ob eine kleine Menge von Calciumsulfat in die zur weiteren Analyse dienenden 50 ccm übergeht, da das später hinzuzufügende Ammoniumcitrat den Niederschlag leicht löst.

Zu 50 ccm der Lösung (= 1 g Substanz) werden 20 ccm Citronensäurelösung (500 g Citronensäure im Liter) hinzugefügt, darauf wird mit 10 procentigem Ammoniak nahezu neutralisirt und die hierdurch erwärmte Flüssigkeit abgekühlt. Hierauf werden 25 ccm Chlormagnesiummischung hinzugefügt, bis zur entstehenden Trübung gerührt, ein Drittel des Volumens 10 procentiges Ammoniak hinzugesetzt und nochmals gerührt. Die fernere Behandlung ist die gewöhnliche.

Statt des nach einander erfolgenden Zusatzes von Citronensäure, Ammoniak und Magnesiamischung kann man nach Maercker auch sofort ein Gemisch von 25 ccm Magnesiamischung und 100 ccm der auf folgende Weise bereiteten Lösung hinzufügen und darauf ausrühren.

Eine Lösung von 1500 g Citronensäure in Wasser wird auf 3 Liter verdünnt und mit 5 Litern 24 procentigem Ammoniak und 7 Litern Wasser versetzt.

Bei Streitfällen ist die Fällung mit Molybdänlösung auszuführen.

Magnesium.

Qualitativer Nachweis.

Kali- oder Natronlauge, Baryt oder Kalkwasser fällen aus Magnesiumlösungen weisses, flockiges Magnesiumhydroxyd. Bei Anwendung der beiden letzteren fällt aus Sulfatlösungen natürlich auch Baryum- und Calciumsulfat mit.

Versetzt man eine wässerige Magnesiumlösung mit einigen Tropfen Natronlauge und darauf mit ebenso viel einer Lösung von Jod in Jodkalium, so färbt sich der durch Natronlauge entstandene Niederschlag braun.

Das Magnesiumhydroxyd ist in Ammoniumsalzen löslich, es wird daher in Gegenwart derselben nicht gefällt. Die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds in Ammoniumsalzen beruht auf der Bildung von Doppelsalzen, z. B.:

$$Mg(OH)_2 + 3\,NH_4Cl = MgCl_2,\ NH_4Cl + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Auf dieser Neigung der Magnesiumverbindungen, lösliche Doppelsalze zu bilden, beruht das Verhalten der ersteren gegen Ammoniak. Versetzt man eine neutrale Lösung mit Ammoniak, so bildet sich ein Niederschlag:

$$MgCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Das hierbei gebildete Ammoniumsalz genügt schon, um einen Theil des Magnesiums in Lösung zu halten.

War die Lösung aber stark sauer, so bildet sich Ammoniumsalz genug, um eine Fällung gänzlich zu verhindern.

Die Doppelsalze werden durch Ammoniak nicht, durch Ammoniumcarbonat schwer, durch Kochen mit Alkalilaugen leicht unter Ausfällung von Magnesiumhydroxyd zersetzt.

Ammoniumcarbonat erzeugt in verdünnten Lösungen keine Fällung (Unterschied von Baryum, Strontium, Calcium). In concentrirter Lösung entsteht durch einen grossen Ueberschuss des Reagens nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumcarbonat [$MgCO_3$, $(NH_4)_2CO_3 + 4\,H_2O$]. Ammoniumsalze

verhindern oder verzögern die Fällung, je nachdem die Lösung verdünnt oder concentrirt ist.

Kalium- oder Natriumcarbonat fällt gallertartiges basisches Magnesiumcarbonat, dessen Zusammensetzung mit der Concentration der Lösung, der Menge des Reagens und der Temperatur wechselt. Die bei der Reaction freiwerdende Kohlensäure bewirkt, dass ein Theil der Magnesia als Hydrocarbonat in Lösung bleibt:

$$4\,MgCl_2 + 4\,Na_2CO_3 + H_2O = 3\,MgCO_3, Mg(OH)_2 + 8\,NaCl + CO_2.$$

Verjagt man die freie Kohlensäure durch Kochen, so fällt das gelöste Magnesium als Carbonat aus.

Versetzt man eine Magnesiumlösung mit einem Ueberschuss von Chlorammonium, dann mit Ammoniak und fügt zu der klaren Flüssigkeit Natriumphosphat, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, der sich in verdünnten Lösungen nach einiger Zeit an den mit dem Glasstab geriebenen Stellen der Glaswand ansetzt:

$$MgSO_4 + NH_3 + Na_2HPO_4 + 6\,H_2O$$
$$= MgNH_4PO_4, 6\,H_2O + Na_2SO_4.$$

Der Niederschlag ist in Wasser sehr schwer löslich, in ammoniakhaltigem fast unlöslich. Ammoniumsalze erhöhen die Löslichkeit ein wenig, überschüssiges Natriumphosphat aber vermindert den lösenden Einfluss der Ammoniumsalze.

Verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, lösen den Niederschlag leicht auf. Fällt man mit Natrium-Ammoniumphosphat anstatt mit Natriumphosphat, so bildet sich der Niederschlag schneller, aber er ist schwieriger filtrirbar (vergl. S. 831).

Wendet man eine Lösung von Ammoniumphosphat an, so erhält man bisweilen, besonders bei Gegenwart von viel Salmiak und Ammoniak, auch bei völliger Abwesenheit von Magnesium, einen fein krystallinischen Niederschlag von Triammoniumphosphat, der täuschende Aehnlichkeit mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat besitzt [1]).

Durch Glühen geht das Ammonium-Magnesiumphosphat unter Abgabe von Ammoniak und Wasser in Ammoniumpyrophosphat über:

$$2\,MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Versetzt man eine Magnesiumlösung, welche kein Ammoniak enthält, mit Natriumphosphat, so fällt aus concentrirten Lösungen in der Kälte ein flockiger Niederschlag von Dimagnesiumphosphat aus:

$$Mg(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 + 7\,H_2O = MgHPO_4, 7\,H_2O + 2\,NaNO_3.$$

Derselbe ist viel löslicher als das Ammoniumdoppelsalz. Aus der kochenden Lösung scheidet sich normales Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, aus.

---

[1]) Schottländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 343 (1894).

Fügt man zu der concentrirten, neutralen oder schwach sauren Lösung eines Magnesiumsalzes, Ammonium- oder Kaliumoxalat, so bleibt die Flüssigkeit klar, indem sich lösliches Ammonium- (Kalium)-Magnesiumoxalat bildet. Erwärmt man diese Lösung und fügt ein gleiches Volumen concentrirter Essigsäure hinzu, so wird das Doppelsalz, unter Abscheidung von krystallinischem Magnesiumoxalat, $MgC_2O_4 + 2H_2O$, zersetzt [1]). Bei Anwendung von Ammoniumoxalat dient diese Reaction zur Trennung von den Alkalien.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Kaliumchromat erzeugen mit Magnesiumsalzen keine Fällung.

Qualitative Trennung des Magnesiums.

Bei dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse bleibt das Magnesium, nach dem succesiven Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat, in Gegenwart von Chlorammonium, im Filtrate gelöst zurück und kann durch Natriumphosphat oder Natrium-Ammoniumphosphat nachgewiesen werden.

Da aber von den alkalischen Erden namentlich Baryum- und Calciumcarbonat in Chlorammonium merklich löslich sind, so kann das Filtrat einen geringen Theil dieser Basen, oder auch die ganze Menge derselben, enthalten, falls nur Spuren vorhanden waren. Um diese nicht zu übersehen, empfiehlt Fresenius, das Filtrat in drei Theile zu theilen, den einen Theil mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und den zweiten mit Ammoniumoxalat zu versetzen. Bleiben die Lösungen nach einiger Zeit klar, war also kein Baryum und Calcium vorhanden, so prüft man den dritten Theil auf Magnesium.

Entsteht durch eines der Reagentien eine Trübung, so filtrirt man nach dem Absetzen derselben; entsteht durch beide Reagentien eine Reaction, so vermischt man zur Abscheidung von Baryum und Calcium beide Proben. Die von den alkalischen Erden befreite Lösung wird auf Magnesium geprüft.

Um einen durch Ammoniumoxalat nach langem Stehen erzeugten Niederschlag, welcher auch von Ammonium-Magnesiumoxalat herrühren kann, auf Calcium zu prüfen, löst man denselben in etwas Salzäure und versetzt mit Schwefelsäure und Alkohol.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Magnesiums.

1. Als Magnesiumpyrophosphat. Zu der mit Chlorammonium versetzten Lösung fügt man überschüssiges Ammoniak und, falls hierdurch ein Niederschlag entsteht, noch so viel Chlorammonium, bis er gelöst ist. Alsdann setzt man tropfenweise und unter Umrühren (ohne

---

[1]) Classen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 373 (1879).

mit dem Glasstab die Wände zu berühren) eine Auflösung von Natrium-Ammoniumphosphat hinzu, wodurch der Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlag sofort krystallinisch ausfällt. Derselbe kann abfiltrirt werden, sobald die Lösung sich geklärt hat. Zum Auswaschen benutzt man eine Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniak (spec. Gewicht 0,96) und wäscht so lange, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat mit Silbernitrat keine Chlorreaction mehr giebt. Der getrocknete Niederschlag wird nach getrenntem Einäschern des Filters zuerst schwach, zuletzt bis zum starken Glühen erhitzt. Ist die Farbe der geglühten Masse noch nicht rein weiss, so glüht man, nach vorherigem Befeuchten mit Salpetersäure und Trocknen, aufs neue.

Was das zur Fällung zu benutzende Phosphat anlangt, so hatte Mohr seinerzeit [1]), auf grund von qualitativen Versuchen, das Natrium-Ammoniumphosphat (sogen. Phosphorsalz) anstatt des gewöhnlichen Natriumphosphats empfohlen. Stellt man sich aus der zur Phosphorsäurefällung benutzten Magnesiamischung Lösungen von immer grösserer Verdünnung her und fällt in jeder die Magnesia einmal mit Natriumphosphat, das andere Mal mit Phosphorsalz, so wird man bei einer gewissen Verdünnung mit dem ersteren Reagens keinen Niederschlag mehr erhalten, während Phosphorsalz immer noch eine Fällung und zwar eine vollständige giebt. Dieser Versuch spricht zu gunsten der Anwendung des Natrium-Ammoniumphosphats, um so mehr, als bei allen Concentrationen die Fällung nach kurzer Zeit vollständig ist, während der durch Natriumphosphat erzeugte Niederschlag 12 Stunden stehen muss, um sich vollständig abzusetzen und krystallinisch zu werden.

Dem gegenüber bemerkt Blum [2]), indem er die sofortige Ausfällung des Magnesiums durch Phosphorsalz bestätigt, dass der so erhaltene Niederschlag, wenn er von geringen Mengen Magnesium herrührt (wie sie in Erzen und Hüttenproducten vorkommen), sich sehr langsam absetzt, und sich auch nicht vor vollständiger Klärung der Lösung ohne Verlust an Niederschlag filtriren lässt.

Demnach hätte die Anwendung des Natrium-Ammoniumphosphats nur bei der quantitativen Fällung von concentrirten Magnesiumlösungen einen Vorzug, dagegen bei dem qualitativen Nachweis stets.

Uebrigens muss bemerkt werden, dass auch die vollständige Fällung durch Natriumphosphat bedeutend abgekürzt werden kann, wenn man die Flüssigkeit in beständiger Bewegung erhält. Nach den Versuchen von Briant [3]) genügt sogar zehn Minuten langes, heftiges Schütteln, um alles Magnesium zu fällen, sowohl bei Mengen von 0,05 g als bei 0,02 g MgO.

Ueber die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat hat Neubauer [4]) eingehende Untersuchungen angestellt. Die-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 36 (1873). — [2]) Ibid. 28, 452 (1889). — [3]) Crookes, Select. Methods, S. 49. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 435.

selben haben zum Gegenstand 1. die Art und Weise, in welcher die Fällung mit Natriumphosphat vorzunehmen ist, 2. die Dauer des Glühens, und 3. den Einfluss, welchen die Anwesenheit von Ammoniumoxalat auf die Fällung hat (z. B. nach vorhergegangener Abscheidung des Calciums).

Was den ersten Punkt betrifft, so ist die vielfach befolgte Arbeitsregel, nach welcher man, um gut absetzende und leicht filtrirbare Niederschläge zu erzielen, das Reagens anfangs tropfenweise zu der zu fällenden Lösung fügen soll, bei der Magnesiafällung durch Natriumphosphat nicht anwendbar.

Verfährt man nämlich nach der erwähnten Art, unter Voraussetzung der Anwesenheit grösserer Magnesiummengen, in welchem Falle der Niederschlag sich sofort bildet, so entstehen die ersten Theile des Niederschlages in Gegenwart eines Ueberschusses von Magnesium und Ammoniak, und enthalten, infolge der Neigung des Magnesiums, Doppelsalze zu bilden, mehr Magnesium, als der Zusammensetzung des Ammonium-Magnesiumphosphats entspricht, so dass der schliesslich vollständig ausgefallene Niederschlag wohl alles Magnesium, aber zu wenig Phosphorsäure enthält. Glüht man aber einen Niederschlag, welcher nicht genug Phosphorsäure enthält, um quantitativ in $Mg_2P_2O_7$ überzugehen, so bilden sich entsprechende Mengen von normalem Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$. Um aus dem Gewichte der letzteren Verbindung den Gehalt an MgO zu berechnen, müsste man mit dem Factor $\frac{3\,MgO}{Mg_3(PO_4)_2} = \frac{120}{262}$ oder 0,46 multipliciren, während man, in der Voraussetzung, dass der Rückstand nur aus $Mg_2P_2O_7$ besteht, mit dem Factor $\frac{2\,MgO}{Mg_2P_2O_7} = \frac{80}{222}$ oder 0,36 multiplicirt. Das Resultat fällt also zu niedrig aus.

Es ist somit falsch, das Natriumphosphat langsam zur Lösung zu fügen. Die Zugabe muss im Gegentheil so rasch als möglich geschehen, und die im Princip einzig richtige Art der Fällung ist die, dass man zur sauren Magnesiumsalzlösung das Phosphat im Ueberschuss zugiebt, umrührt und dann mit Ammoniak ausfällt. Verfährt man in dieser Weise, so entsteht der Niederschlag unter ganz anderen Bedingungen, nämlich in einer Lösung, in welcher kein Ueberschuss von Magnesium und Ammoniak vorhanden ist, und er enthält alsdann, nach Neubauer's Versuchen, eher einen Ueberschuss an Phosphorsäure, welcher durch anhaltendes starkes Glühen verflüchtigt werden kann.

Dieses Glühen muss über dem Gebläse oder einem entsprechenden Brenner (besser im Rössler'schen Ofen) mindestens eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden, und man hat sich dann zu überzeugen, dass bei weiterem halbstündigem Glühen kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

Im Anschluss an die obige Erörterung sei darauf aufmerksam gemacht, dass Neubauer ausdrücklich sagt: „Die Schwierigkeiten bei

der Magnesiabestimmung, die zur Erlangung zuverlässiger Resultate die Befolgung der vorstehenden Regeln nöthig machen, sind bei Verwendung geringer Mengen nicht vorhanden, sondern treten erst bei der Analyse etwas grösserer Mengen hervor." Die Schwierigkeit besteht aber, wie gezeigt wurde, darin, dem Niederschlage einer grösseren Menge Magnesia sofort die richtige Zusammensetzung zu geben, was nach der Neubauer'schen Fällungsmethode gelingt. Nun hat Neubauer auffallenderweise, wie es scheint, nur Natriumphosphat angewandt und keine Versuche mit Natrium-Ammoniumphosphat angestellt. Er spricht wohl an einzelnen Stellen allgemein von Fällung mit „einem löslichen Phosphat"; wo er aber das Phosphat präcisirt, schreibt er sowohl in Wort wie in Formel stets Natriumphosphat.

Es erscheint daher nicht ohne Interesse, bei dieser Gelegenheit auf die von Mohr[1]) empfohlene Fällung durch Natrium-Ammoniumphosphat zurückzukommen. Ohne auf die von Mohr gegebene Erklärung für die schnellere Wirkung dieses Salzes im einzelnen einzugehen, sei nur daran erinnert, dass Mohr in der Zusammensetzung des betreffenden Salzes, nämlich in dessen an Phosphorsäure gebundenem Ammoniak, das günstige Moment für die sofortige Bildung des Ammonium-Magnesiumphosphats findet, während bei Zusatz von Natriumphosphat das Ammoniak erst allmählich in die Verbindung eintreten kann. Hält man nun die auch von Blum bestätigte Thatsache der schnelleren Bildung des Magnesiumniederschlages durch Natrium-Ammoniumphosphat zusammen mit der von Neubauer gefundenen unrichtigen Zusammensetzung des Niederschlages, beim langsamen Zusatz von Natriumphosphat zu einer concentrirten Magnesiumlösung, so scheint das Natrium-Ammoniumphosphat, wenigstens beim Fällen grösserer Mengen (siehe Blum), als Reagens den Vorzug zu verdienen.

Zum dritten Punkt seiner Untersuchung hat Neubauer den Einfluss des Ammoniumoxalats auf das Resultat gemacht. Als Regel bei der Analyse gilt, das zur Fällung des Calciums im Ueberschuss zugefügte Ammoniumoxalat, vor der Fällung des Magnesiums, durch Glühen zu verjagen, weil man die lösende Wirkung der Ammoniumsalze auf den Magnesiumniederschlag fürchtet, eine Vorsicht, die man bei genauen Analysen stets beobachten muss.

Die Versuche Neubauer's haben nun ergeben, dass bei der Bestimmung grösserer Magnesiummengen die Anwesenheit selbst geringer Mengen von Ammoniumoxalat ein sehr merklich höheres Resultat zur Folge hat, auch wenn der Niederschlag zwei Stunden lang stark geglüht wurde, und die zu hohen Resultate sind, wie die Analyse gezeigt hat, dadurch bedingt, dass der Magnesiumniederschlag zu viel Phosphorsäure enthält. Diese Phosphorsäure lässt sich aber selbst bei starkem Glühen unter gewöhnlichen Umständen nicht abspalten, verhält

[1]) Loc. cit.

sich also ganz anders, als die „überschüssige" Phosphorsäure eines Niederschlages, bei dessen Bildung nur anorganische Ammoniumsalze zugegen waren. Diese Thatsache, für die sich eine befriedigende Erklärung schwer finden lässt, ist ein neuer Beweis für die merkwürdige Eigenschaft des Magnesiums, Doppelsalze von complicirter Constitution zu bilden.

Man kann nun aber für gewöhnliche Fälle das lästige Abrauchen des Ammoniumoxalats dadurch umgehen, dass man den abfiltrirten, oberflächlich ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure löst, etwas Natriumphosphat zusetzt und wieder mit Ammoniak ausfällt.

Das Ammoniumoxalat verhindert zwar die Fällung nicht im mindesten, verzögert sie aber. Deshalb muss man besonders kleinen Niederschlägen etwa 24 Stunden Zeit zur vollständigen Abscheidung lassen und mehrere Male kräftig umrühren. Auch darf der Ueberschuss an Natriumphosphat nicht allzu knapp bemessen sein.

2. Bestimmung des Magnesiums als Oxyd.

a) Durch Fällen als Oxalat. Die Bestimmung beruht auf der S. 830 erwähnten Abscheidung des Magnesiums als Oxalat. Enthält die Lösung freie Säure, so muss letztere durch Eindampfen entfernt werden, da sich sonst Hydroxalate bilden, welche durch Essigsäure nicht quantitativ gefällt werden.

Man versetzt die Lösung, deren Volumen etwa 25 ccm beträgt, mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat, oder man löst 1,5 bis 2 g festes Ammoniumoxalat unter Erwärmen in der zu fällenden Flüssigkeit auf. Resultirt hierdurch noch keine klare Lösung, so fügt man noch so viel von dem Reagens hinzu, bis das gesammte Magnesium in das lösliche Doppelsalz übergeführt ist. Alsdann erhitzt man zum Kochen und fügt ein, der zu fällenden Lösung gleiches Volumen concentrirter Essigsäure (von 80 bis 90 Proc.) nach und nach hinzu und setzt das Kochen unter stetigem Umrühren noch einige Minuten fort. Ist die Menge der Magnesia nicht zu gering, so bildet sich auf Zusatz von Essigsäure gleich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag von Magnesiumoxalat, welcher sich nach Entfernung der Flamme rasch zu Boden setzt. Bei geringen Mengen von Magnesium entsteht derselbe erst bei einigem Stehen der Flüssigkeit. Hat das Magnesiumoxalat sich abgesetzt, so überzeugt man sich, ob bei weiterem Zusatz von Essigsäure noch ein Niederschlag entsteht.

In allen Fällen lässt man das mit einem Uhrglas bedeckte Gefäss etwa sechs Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 50° stehen, filtrirt dann ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser vollständig aus.

Das Magnesiumoxalat wird durch Glühen im Platintiegel in Oxyd übergeführt. Um hierbei einen Verlust zu vermeiden, wickelt man den

Niederschlag in das noch feuchte Filter ein, erhitzt den bedeckten Tiegel zuerst ganz schwach, so lange noch Dämpfe zwischen Deckel und Tiegel entweichen, lässt dann Luft hinzutreten und erhitzt bei derselben Temperatur weiter, bis die Kohle verbrannt und der Rückstand weiss geworden ist.

Durch nachheriges stärkeres Erhitzen des bedeckten Tiegels bis zur Rothgluth geht das Magnesiumcarbonat leicht in Oxyd über, dessen Gewicht bestimmt wird (Classen).

b) Durch Umwandlung von Magnesiumchlorid in Oxyd. Um Magnesiumchlorid in Oxyd überzuführen, versetzt man die in einem Porcellantiegel befindliche concentrirte Lösung mit reinem, aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, dampft im Wasserbade zur Trockne und glüht den scharf getrockneten Rückstand unter dem Abzuge, bis das entstandene Quecksiberchlorid und das überschüssige Quecksilberoxyd verjagt sind. Das entsprechend der Gleichung:

$$MgCl_2 + HgO = MgO + HgCl_2$$

gebildete Magnesiumoxyd wird gewogen.

Quantitative Trennung des Magnesiums.

Die allgemein anwendbare Methode, das Magnesium von sämmtlichen vorhergehenden Metallen zu trennen, besteht darin, dass man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt, das Filtrat, auf Zusatz von Chlorammonium, mit Ammoniak und Schwefelammonium digerirt und aus der von den gefällten Hydroxyden und Sulfiden abfiltrirten Lösung die alkalischen Erden mit Ammoniumcarbonat abscheidet. In Lösung bleibt das Magnesium, welches als phosphorsaures Ammoniumdoppelsalz abgeschieden und als Pyrophosphat gewogen wird.

Die Trennung des Magnesiums von Baryum kann durch Schwefelsäure, unter den für die Fällung des Baryums als Sulfat vorgeschriebenen Bedingungen geschehen.

Die Trennung des Magnesiums von Strontium oder von Calcium oder auch von beiden gleichzeitig, durch Schwefelsäure, muss unter Zusatz von Alkohol erfolgen. Dasselbe Verfahren dient auch sur Trennung des Magnesiums von Baryum, Strontium und Calcium.

Man verdampft die Lösung der Chloride zur Trockne, versetzt den Rückstand mit starkem, nicht absolutem Alkohol, fügt tropfenweise concentrirte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss hinzu und lässt stehen, bis der Niederschlag der Sulfate von Baryum, Strontium und Calcium sich vollständig abgesetzt hat. Alsdann filtrirt man die alkoholische Magnesiumsulfatlösung ab, wäscht die unlöslichen Sulfate zuerst mit absolutem Alkohol so lange aus, bis das Filtrat keine Reaction

auf Schwefelsäure mehr zeigt, und setzt das Waschen mit Alkohol von 35 bis 40 Proc. fort, bis die geringe Menge des mitgefällten Magnesiumsulfats gänzlich entfernt ist, eine Verdampfungsprobe auf Platin also keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Das Magnesium wird im Filtrate nach dem Verjagen des Alkohols und dem Versetzen mit Ammoniak, als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt.

War nur eine der alkalischen Erden vorhanden, so kann dieselbe direct als Sulfat bestimmt werden. Waren zwei oder alle drei zugegen, so verwandelt man das Sulfatgemisch durch Schmelzen mit Natriumcarbonat im Platintiegel in ein Carbonatgemisch, welches, nach Auswaschen des Natriumsulfats durch warmes Wasser, in Salzsäure gelöst und nach S. 798 getrennt wird.

Die Trennung des Magnesiums von Calcium, welche auf der Unlöslichkeit des Calciumoxalats beruht, ist eine sehr häufig in der Analyse von Mineralien benutzte Methode.

Die nicht zu concentrirte Lösung wird mit einer genügenden Menge Chlorammonium, darauf mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak und alsdann so lange mit Ammoniumoxalat versetzt, als noch Calciumoxalat gefällt wird. Danach fügt man noch einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat hinzu, um auch das gesammte Magnesium in lösliches Doppeloxalat zu verwandeln, weil bei Gegenwart von Chlormagnesium nicht alles Calciumoxalat ausfällt. Nach 12 stündigem Stehen in der Kälte decantirt man durch ein Filter, wäscht den Niederschlag, welcher etwas Magnesiumoxalat enthält, oberflächlich aus, löst ihn in Salzsäure, verdünnt und setzt zu der ammoniakalisch gemachten Lösung noch etwas Ammoniumoxalat. Nachdem das nun reine Calciumoxalat sich abgesetzt hat, filtrirt man es auf das schon benutzte Filter ab und verfährt weiter nach S. 794.

Ein einmaliges Fällen des Calciumoxalats führt nur bei Anwesenheit von relativ geringen Mengen von Magnesium zu richtigen Resultaten.

Das zweite magnesiumhaltige Filtrat wird auf Zusatz von Salzsäure concentrirt, mit dem ersten vereinigt und das Magnesium nach doppelter Fällung (s. S. 834) als Pyrophosphat bestimmt.

Sollte dagegen, bei genauen Analysen, die Entfernung der Ammoniumsalze nöthig sein, so empfiehlt Fresenius das folgende Verfahren. Man verdampft die Filtrate zur Trockne, glüht den Rückstand portionenweise in einer kleinen Platinschale und löst den von Ammoniumsalzen befreiten Rückstand mit Salzsäure und Wasser unter Erwärmen. Auf Zufügen von Ammoniak scheidet sich, falls genug Salzsäure bezw. Chlorammonium zugegen ist, gewöhnlich eine geringe Menge von Kieselsäure oder Thonerde ab, welche man abfiltrirt. War dieser Niederschlag aber erheblich, so dass man einen Gehalt an Magnesium

voraussetzen kann, so muss man denselben mit Salzsäure zur Trockne verdampfen und den Rückstand mit Salzsäure und Wasser ausziehen.

Schliesslich fällt man die, sämmtliches Magnesium enthaltende Lösung mit Natrium-Ammoniumphosphat.

Kommt Magnesium neben Calcium- und Phosphorsäure vor, so fällt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Essigsäure, fällt das Calcium durch Ammoniumoxalat und, im Filtrat vom Calciumoxalat, das Magnesium mit Ammoniak und Natrium-Ammoniumphosphat.

Eine geringe Menge von Magnesiumoxalat fällt mit dem Calciumoxalat aus, und von letzterem bleibt eine geringe Menge in Essigsäure gelöst, die als Phosphat in den Magnesiumniederschlag übergeht. Kann man sich mit der hierdurch stattfindenden Ausgleichung der Fehler nicht begnügen, so bestimmt man die Verunreinigungen in den geglühten und gewogenen Niederschlägen.

Eine andere Trennung des Magnesiums von Calcium und zugleich von Eisen und Aluminium beruht auf der S. 830 und 834 beschriebenen Ausfällung des Magnesiums als Oxalat [1]) und findet häufige Anwendung in der Untersuchung von Mineralien und Erzen. Man verdampft die Lösung der Metalle zur Trockne, erwärmt den Rückstand, zur Oxydation des Eisens, mit etwas Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser und fügt die zwei- oder dreifache Menge der angewandten Substanz an neutralem Kaliumoxalat (1 Thl. Salz in 3 Thln. Wasser) hinzu, wodurch alle Metalle, ausser Calcium, als Doppeloxalate in Lösung gehen. Ist das Calciumoxalat nicht rein weiss [2]), so setzt man noch etwas Wasserstoffsuperoxd oder Bromwasser hinzu und digerirt kurze Zeit im Wasserbade. Das Calciumoxalat wird abfiltrirt, mit heissem Wasser, welchem man etwas Ammoniumoxalat hinzufügt, ausgewaschen und das Filtrat bis auf etwa 25 ccm eingedampft. Erhitzt man nun zum Kochen und fügt wenigstens ein der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu, so wird das Magnesium als Oxalat abgeschieden, welches nach S. 834 ausgewaschen und in Oxyd übergeführt wird.

In der vom Magnesiumoxalat abfiltrirten Lösung werden Eisen und Aluminium, nach dem Verdampfen von Alkohol und Essigsäure, durch Ammoniak gefällt. Zur vollständigen Ausfällung beider digerirt man so lange auf dem Wasserbade, bis die über dem Niederschlage stehende Lösung vollständig klar erscheint.

---

[1]) Classen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 373 (1879). — [2]) Eisenoxydulsalze werden durch Kaliumoxalat zuerst gefällt und lösen sich dann im Ueberschuss des Reagens. Eisenoxydsalze bilden sofort das lösliche Doppelsalz mit Kaliumoxalat.

Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Magnesium in Kalksteinen

nach Herzfeld und Förster[1]).

Herzfeld und Förster verfahren hierzu in folgender Weise. Man löst etwa 0,5 g Substanz in einer kleinen Porcellanschale in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft über freier Flamme zur Trockne, löst in wenig Salzsäure, verdünnt auf 10 ccm und kocht auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Alsdann fügt man so viel gefälltes Calciumcarbonat hinzu, dass etwa eine Messerspitze davon ungelöst bleibt, kocht auf und filtrirt in ein Reagensglas. Füllt man nun das Rohr mit klarem Kalkwasser beinahe ganz an, verschliesst dasselbe mit einem Kautschukstopfen und schüttelt, so scheidet sich bei Anwesenheit von viel Magnesium sofort, bei geringen Mengen nach einigen Minuten, flockiges Magnesiumhydroxyd aus.

Zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums verfährt man in derselben Weise, wäscht den Niederschlag durch Decantation und auf dem Filter mit Wasser, löst ihn in Salzsäure, neutralisirt und fällt Spuren von Calcium als Oxalat. Im Filtrate wird das Magnesium als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt.

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie 1896, S. 284.

Kalium.

Qualitativer Nachweis.

Wasserstoffplatinchlorid, H_2PtCl_6 (Platinchlorwasserstoffsäure, früher kurz Platinchlorid genannt), erzeugt in neutralen und sauren Lösungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid:

$$2\,KCl + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + 2\,HCl,$$
$$K_2SO_4 + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + H_2SO_4,$$

welcher in concentrirten Lösungen sofort, in verdünnten erst nach einiger Zeit entsteht. Zusatz von Alkohol beschleunigt die Abscheidung desselben.

Zur Nachweisung von geringen Mengen Kalium verdampft man die Lösung des Salzes auf Zusatz des Reagens im Wasserbade zur Trockne und fügt nach dem Erkalten Alkohol hinzu. Das so erhaltene Doppelsalz zeichnet sich durch seine krystallinische Beschaffenheit und dunkelgelbe Farbe besonders aus.

Weinsäure fällt weisses, krystallinisches Kaliumhydrotartrat, dessen Abscheidung durch starkes Schütteln, oder Zusatz von Alkohol befördert wird:

$$KCl + C_4H_6O_6 = C_4H_5KO_6 + HCl.$$

Der Niederschlag ist in Wasser schwer, in Mineralsäuren und Alkalien leichter löslich. Alkalische Lösungen müssen daher vorher mit Salzsäure neutralisirt, freie Säuren durch Natriumcarbonat abgestumpft werden. Da aber, wie die Gleichung zeigt, auch in neutraler Lösung durch die Umsetzung Mineralsäure frei wird, so wendet man besser zur Fällung ein Gemisch von Weinsäure und Natriumacetat an, welch letzteres die Mineralsäure, unter Freimachung von Essigsäure, bindet.

Statt dieses Gemisches benutzt man mit demselben Erfolg eine Lösung von Natriumhydrotartrat:

$$KCl + C_4H_5O_6Na = C_4H_5O_6K + NaCl.$$

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt, wenn sie in grossem Ueberschuss zu einer Kaliumlösung gesetzt wird, einen weissen, durch-

scheinenden, bei auffallendem Licht irisirenden Niederschlag von Kieselfluorkalium:

$$2\,KCl + H_2SiFl_6 = K_2SiFl_6 + 2\,HCl,$$

welcher in Wasser und verdünnten Säuren schwer, in Alkohol unlöslich ist.

Ueberchlorsäure, $HClO_4$, fällt weisses, krystallinisches Kaliumperchlorat:

$$KCl + HClO_4 = KClO_4 + HCl.$$

Das Salz löst sich in etwa 60 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. In starkem Alkohol ist es so gut wie unlöslich und dient daher auch zur quantitativen Bestimmung des Kaliums (s. S. 849). In Säuren und Alkalien ist es schwer löslich, beim Erhitzen zerfällt es in Chlorkalium und Sauerstoff.

Natrium-Kobaltnitrit giebt nach De Koninck in neutralen oder essigsauren Kaliumlösungen einen gelben Niederschlag von Kalium-Kobaltnitrit, $6\,KNO_2$, $Co_2(NO_2)_6$, der sich in concentrirter Lösung sofort, in verdünnter nach einigem Stehen bildet. 1 Thl. Chlorkalium, in 1000 Thln. Wasser gelöst, giebt noch einen deutlichen Niederschlag.

Ammoniumsalze werden durch dieses Reagens ebenfalls gefällt, dagegen nicht die Salze von Natrium, Lithium, Magnesium, Baryum, Strontium, Calcium, Zink, Aluminium, Eisen.

Das Reagens wird bereitet, indem man 5 Thle. krystallisirtes Kobaltchlorid oder -nitrat und 10 Thle. Natriumnitrit in 100 Thln. Wasser löst und die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert. Da das Natriumnitrit des Handels gewöhnlich etwas Kaliumnitrit enthält, so muss man das Reagens einige Zeit stehen lassen, damit das gebildete Kalium-Kobaltnitrit sich absetzen kann, und letzteres abfiltriren.

Eine Lösung von Wismuth-Natriumthiosulfat giebt nach Campari[1]) mit Kaliumsalzen einen lebhaft citronengelben Niederschlag von Wismuth-Kaliumthiosulfat, welcher in starkem Alkohol vollständig unlöslich ist.

Zur Bereitung des Reagens löst man einerseits einen Theil (z. B. $^1/_2$ g) basisches Wismuthnitrat bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Salzsäure, andererseits 2 Thle. krystallisirtes Natriumthiosulfat in möglichst wenig Wasser und bringt beide Lösungen auf ein gleiches, möglichst geringes Volumen. Zum Gebrauche mischt man von jeder dieser Lösungen zwei bis drei Tropfen und verdünnt die Mischung mit 5 ccm Alkohol, wodurch eine farblose, klare Lösung erhalten wird.

Kaliumsalze ertheilen der nicht leuchtenden Flamme eine blauviolette Färbung. Silicate schmelzt man in der Oese des Platindrahtes

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 60 (1884).

mit etwas Gyps zusammen, wodurch Calciumsilicat und Kaliumsulfat entsteht. Wird die Kaliumfärbung durch die Natriumfärbung verdeckt, so ist sie doch beim Durchsehen durch blaues Kobaltglas zu unterscheiden (rothviolett).

Durch die dickste Schicht des mit Indigosulfatlösung gefüllten Prismas erscheint die Kaliumflamme carmoisinroth, und diese Färbung ist auch bei Gegenwart von Lithiumsalzen zu erkennen.

Das Spectrum der Kaliumflamme besteht aus einer rothen und violetten Linie (siehe die Spectraltafel).

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums.

Als Kaliumplatinchlorid. Man versetzt die concentrirte wässerige, oder schwach salzsaure Lösung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (1 : 10) im Ueberschuss und dampft im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur so weit ein, dass der Rückstand nach dem Erkalten trocken erscheint. Den kalten Rückstand verrührt man mit Alkohol von 95 Proc., giesst die klare Lösung durch ein bei 110° bis 115° (nach Anderen bei 120° oder 130°) getrocknetes und gewogenes Filter, und wiederholt die Operation so oft, bis der Alkohol farblos durchs Filter läuft. Man bringt den Niederschlag aufs Filter und trocknet bei der vorhin angewendeten Temperatur. Der Rückstand ist K_2PtCl_6.

Das Trocknen und Wägen des Niederschlages kann auf verschiedene Weise geschehen. Filtrirt man in einem Asbeströhrchen, so lässt sich, nachdem man im Luftstrom getrocknet und das Gewicht bestimmt hat, eine Controlwägung ausführen, indem man den Niederschlag im Wasserstoffstrome glüht, das Chlorkalium auswäscht und das rückständige Platin wägt.

Ein vollständiges Zersetzen des Doppelsalzes durch Glühen an der Luft gelingt nicht, wohl aber auf Zusatz von etwas Oxalsäure. Sehr genau lässt sich auch der Platingehalt des Kaliumplatinchlorids auf elektrolytischem Wege ermitteln (s. S. 263).

Ein gutes Verfahren, bei welchem man das Mitwägen eines Filters gänzlich umgeht, ist folgendes. Man trocknet den Niederschlag auf einem nicht gewogenen Filter, bringt ihn alsdann auf ein Uhrglas oder auf Glanzpapier und löst die am Papier haftenden Theile in heissem Wasser auf. Die Lösung wird in einer kleinen gewogenen Platinschale aufgefangen und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wonach man den Hauptniederschlag hinzufügt, und das Ganze bei der angegebenen Temperatur bis zum constanten Gewicht trocknet.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger Säuren, wie Phosphorsäure, Borsäure, verdampft man die Lösung nicht zur Trockne, sondern versetzt die concentrirte Lösung mit etwas Salzsäure, darauf mit Platinchlor-

wasserstoff im Ueberschuss und mit einer grossen Menge von möglichst starkem Alkohol und filtrirt nach 24 stündigem Stehen.

Das vorhin beschriebene Verfahren ist auch auf Kaliumsulfat anwendbar. Es ist ferner anwendbar auf Chlorkalium, welches die Chloride von Natrium, Calcium, Magnesium enthält; man muss in diesem Falle jedoch so viel überschüssige Platinlösung zusetzen, dass alle anderen Chloride in die entsprechenden Platindoppelsalze umgewandelt werden, welche, da sie in Alkohol löslich sind, beim Auswaschen entfernt werden (vergl. S. 846, 2.).

Ist aber dem Kaliumsulfat Natriumsulfat beigemengt, so ist das Verfahren nicht ohne weiteres brauchbar, weil das Natriumsulfat nicht in das entsprechende Platindoppelsalz übergeführt wird, und sich somit, da es in Alkohol unlöslich ist, dem Kaliumplatinchlorid beimengt. Man ist daher genöthigt, falls man nicht vorzieht, die Schwefelsäure vorher abzuscheiden (siehe unten), das mit Natriumsulfat gemengte Kaliumplatinchlorid im Wasserstoffstrome zu glühen, die Alkalisalze auszuwaschen und aus dem gewogenen metallischen Platin den Kaligehalt zu berechnen. (Vergl. S. 844). Auf diese Weise verfahren Vogel und Haeffcke[1]), um den bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erhaltenen Rückstand, welcher die Basen als Sulfate enthält, für die Kaliumbestimmung zu verwerthen.

Die Methode muss ferner abgeändert werden, wenn die Kaliumsalze zugleich Schwefelsäure und Calcium, Magnesium etc. enthalten (Stassfurter Salze, Dünger). Da, wie vorhin bemerkt, die Platindoppelchloride von Calcium und Magnesium in Alkohol löslich sind, so genügt es, aus einer derartig zusammengesetzten Lösung nur die Schwefelsäure durch Chlorbaryum auszufällen und die nunmehr aus Chloriden bestehende Lösung mit einer genügenden Menge von Platinchlorwasserstoff zu versetzen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend hat R. Fresenius ein Verfahren angegeben, welches als die „abgekürzte Fresenius'sche Methode" vielfach Anwendung findet und wie folgt ausgeführt wird.

Die Lösung von etwa 10 g des Kalisalzes[2]) in ca. 300 ccm heissem Wasser wird filtrirt, mit 1 ccm Salzsäure versetzt und fast zum Sieden erhitzt. Alsdann fügt man mit grosser Vorsicht (kaliumfreie!) Chlorbaryumlösung hinzu, bis eben alle Schwefelsäure ausgefällt ist; ein erheblicher Ueberschuss von Chlorbaryum ist durchaus zu vermeiden (siehe unten). Nach dem Absitzen filtrirt man in einen Literkolben, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und verdampft 50 ccm in einer Porcellanschale bis auf etwa 15 ccm. Diese vermischt man mit einer, zur Umwandlung sämmtlicher Chloride in die Platindoppelsalze, mehr als genügenden Menge einer möglichst neutralen Lösung von

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 47, 97 (1896). — [2]) Vergl. die Anmerkung [3]) S. 844.

reinem Platinchlorwasserstoff. Für die angewandten Mengenverhältnisse genügt ein Volumen Reagens, welches 1 g Platin enthält; man muss daher den Gehalt der Platinlösung kennen.

Man verdampft auf einem nicht ganz bis zum Sieden erhitzten Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz, übergiesst den erkalteten Rückstand mit Alkohol von 80 Volumprocent, lässt eine Zeit lang unter häufigem Umrühren stehen und giesst die tief braungelbe Lösung durch ein kleines, nicht gewogenes Papierfilter. Den Rückstand behandelt man in der Schale noch mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol, bis das Kaliumplatinchlorid rein erscheint, bringt ihn aufs Filter und wäscht mit kleinen Mengen desselben Alkohols wiederholt aus.

Nachdem man das Filter im Trichter bei gelinder Wärme getrocknet hat, verfährt man weiter, wie S. 841 angegeben wurde, und wägt das bei 130° getrocknete Kaliumplatinchlorid in dem Platinschälchen.

Genaues Einhalten der Vorschriften ist zur Erlangung guter Resultate durchaus erforderlich. Dieses gilt namentlich von der Ausfällung der Schwefelsäure. Wäre das Baryumplatinchlorid in Alkohol löslich wie die übrigen Doppelsalze, so würde ein Ueberschuss von Chlorbaryum, den Fresenius ausdrücklich zu vermeiden vorschreibt, nicht schädlich wirken. Nach Vogel und Haeffcke aber zersetzt sich das Baryumdoppelsalz durch Alkohol, und das in Alkohol unlösliche Chlorbaryum würde also zur Vermehrung des Gewichtes Anlass geben (vergl. S. 846, 2.).

Da ferner ein geringer Ueberschuss von Chlorbaryum nicht zu vermeiden ist, so ist besonderes Augenmerk auf die Reinheit des anzuwendenden Platinchlorwasserstoffs zu richten, welcher, wie Hollemann[1]) beobachtet hat, schwefelsäurehaltig im Handel angetroffen wird.

Das gewogene Kaliumplatinchlorid muss sich vollständig in siedendem Wasser lösen, und in Proben der verdünnten Lösung dürfen weder durch Schwefelsäure, noch — nach Ausfällung des Platins durch Schwefelwasserstoff — durch Ammoniumoxalat, sowie durch Ammoniak und Natriumphosphat Niederschläge entstehen.

Auf eine Fehlerquelle, welche durch das Mitreissen von Kalium durch das gefällte Baryumsulfat entstehen kann, hat Robinson[2]) aufmerksam gemacht.

Was nun die Factoren betrifft, mit welchen das Gewicht des nach Fresenius erhaltenen Kaliumplatinchlorids zu multipliciren ist, um das demselben entsprechende Gewicht an Chlorkalium bezw. Kaliumoxyd zu berechnen, und welche Fresenius zu 0,3056 für KCl, und 0,19308 für K_2O angegeben hat, so ist über die Richtigkeit der-

---

[1]) Chem.-Ztg. 16, 35 (1892). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 364 (1894).

selben gestritten worden [1]). Dupré tritt für die Fresenius'schen Zahlenwerthe ein, welche vollkommen genaue Resultate liefern, wenn die von Fresenius vorgeschriebenen Bedingungen eingehalten werden.

Bestimmung des Kaliums nach Finkener-Neubauer. Die Schwierigkeit bei der Ausführung der „abgekürzten Methode" von Fresenius (S. 842) besteht darin, die Menge des Chlorbaryums so zu bemessen, dass dieselbe zur Fällung der Schwefelsäure gerade ausreicht. In Laboratorien, in denen Kaliumbestimmungen zu den laufenden Arbeiten gehören, wird die hierzu erforderliche Geschicklichkeit leicht erlangt, und die Methode giebt alsdann richtige Resultate. Ein Verfahren, welches auch in der Hand von weniger Geübten zu guten Resultaten führt, ist von Finkener angegeben worden und besteht in der Hauptsache darin, das Kalium, ohne Rücksicht auf vorhandene Schwefelsäure und Natriumsalze, als Kaliumplatinchlorid zu fällen, den mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschenen Niederschlag durch Wasserstoff zu reduciren und nach dem Auswaschen des Natriumsulfats, das rückständige Platin zu glühen, aus dessen Gewicht das Kalium berechnet wird.

Neubauer [2]) hebt hervor, dass diese Methode bisher nicht die verdiente Aufmerksamkeit gefunden hat, und empfiehlt dieselbe auf grund eingehender Prüfung und unter Anbringung einiger Modificationen in folgender Ausführung.

Von der in der üblichen Weise hergestellten wässerigen Lösung des Kalisalzes [3]), welche Sulfate und Chloride des Kaliums, Natriums, Magnesiums und Calciums enthalten kann, werden 25 ccm (= 0,5 g Substanz) direct mit einigen Tropfen Salzsäure und so viel Platinchlorwasserstofflösung eingedampft, dass nach Bildung des Kaliumdoppelsalzes noch ein kleiner Ueberschuss bleibt. Das Eindampfen geschieht in einer gut glasirten, geräumigen Porcellanschale auf dem Wasserbade und wird so weit fortgesetzt, bis eine merkliche Verflüchtigung nicht mehr stattfindet, wobei unnöthig langes Erhitzen zu vermeiden ist. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Masse mit ca. 1 ccm Wasser und zerreibt sie sehr sorgfältig mit einem am Ende breit gedrückten Glasstab; dann setzt man mindestens 30 ccm Alkohol (von 93 bis 96 Volumprocenten) in Mengen von 10 ccm hinzu und verreibt nach jedem Zusatz gründlich mit dem Glasstabe. Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Magnesiumsulfat nimmt die Salzmasse zunächst eine weiche, käsige Beschaffenheit an, wird aber schliesslich hart und krystallinisch. Man lässt nun die Schale bedeckt eine halbe Stunde lang stehen und reibt von Zeit zu Zeit den Nieder-

---

[1]) Vergl. Winton, Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 453 (1895); Ruer, Chem.-Ztg. 20, 270 (1896); Dupré, ibid. 305. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 481 (1900). — [3]) Unter Kalisalzen sind hier die natürlich vorkommenden Kaliumverbindungen, wie Kainit, Carnallit etc. verstanden, für welche die Methode zunächst bestimmt ist.

schlag durch. Sodann filtrirt man durch ein in einem Goochtiegel aus Platin befindliches Asbestfilter, indem man die Flüssigkeit möglichst decantirt und den Rückstand mit unverdünntem Alkohol unter gehörigem Verreiben gründlich auswäscht. Nachdem man die Salzmasse mit Alkohol in den Tiegel gespült hat, verdrängt man die letzten Reste desselben durch Aufgiessen von etwas Aether, den man durch rasches Durchsaugen von Luft verdunsten lässt.

Darauf erhitzt man das Kaliumplatinchlorid nebst den noch vorhandenen anderen Salzen gelinde in einem Strome von Leuchtgas, indem man das Gas in nicht zu schwachem Strome durch einen durchbohrten Deckel in den Tiegel leitet. Um den Gasstrom reguliren zu können, schaltet man zunächst eine mit Wasser beschickte Waschflasche ein, welche man wieder entfernt, sobald man den Gashahn richtig eingestellt hat.

Man erwärmt nun zunächst mit ganz kleiner Flamme, weil sonst leicht durch Decrepitation der Krystalle und durch die Salzsäureentwickelung gerade zu Anfang Platintheilchen emporgewirbelt werden und dadurch Verluste entstehen können. Nach fünf Minuten vergrössert man die Flamme ein wenig, so dass der Boden des Tiegels in der Mitte nur eben sichtbare, ganz dunkle Rothgluth zeigt [1]). In diesem Zustande lässt man den Tiegel mindestens 20 Minuten lang, stellt dann das Gas ab, lässt erkalten, durchfeuchtet den Inhalt des Tiegels zunächst mit kaltem Wasser und saugt sodann ca. 15 mal heisses Wasser durch, bis die leicht löslichen Salze völlig ausgewaschen sind.

Darauf wird der Tiegel mit 5 proc. Salpetersäure vollgefüllt, welche man, ohne zu saugen, mindestens eine halbe Stunde lang einwirken lässt, indem man von Zeit zu Zeit wieder etwas nachgiesst. Bei sehr dichtem Filter muss man allerdings durch Saugen etwas nachhelfen, so dass die Säure in der angegebenen Zeit etwa zweimal erneuert werden kann. Endlich saugt man die Säure ab, wäscht gründlich mit heissem Wasser nach, trocknet und glüht das metallische Platin. Das Gewicht desselben, mit den hier folgenden Factoren multiplicirt, giebt das Gewicht der entsprechenden Kaliumverbindung:

$$Pt \times 0,76116 = 2\,KCl,$$
$$Pt \times 0,88952 = K_2SO_4,$$
$$Pt \times 0,48108 = K_2O$$ [2]).

[1]) Bei zu hoher Temperatur könnten Theile der Salzmasse schmelzen und etwas Kaliumplatinchlorid einhüllen, wodurch letzteres der Einwirkung des Gases entzogen würde. — [2]) Diese Factoren sind von Neubauer auf empirischem Wege festgestellt worden, da bekanntlich das bei der Analyse erhaltene Kaliumplatinchlorid nicht die durch die Formel K_2PtCl_6 ausgedrückte Zusammensetzung hat, sondern der Umrechnungsfactor für jede Methode experimentell festgestellt werden muss, wie dies auch von Fresenius für seine Methode geschehen ist (vergl. S. 843).

Es empfiehlt sich, die Behandlung mit Salpetersäure zu wiederholen, um ganz sicher zu sein, dass alle Salze vollständig entfernt sind. Der Tiegel kann, ohne dass es nöthig ist, das Platin zu entfernen, zur nächsten Platinbestimmung benutzt werden.

Erläuterungen zu der beschriebenen Methode.

1. Beim Verdampfen von Kaliumsulfat mit der äquivalenten Menge von Platinchlorwasserstoff entsteht entsprechend der Umsetzung:

$$K_2SO_4 + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + H_2SO_4$$

freie Schwefelsäure, welche die Chloride anderer Metalle in Sulfate, bezw. Hydrosulfate umwandelt, während sich Salzsäure verflüchtigt. Ueberschüssig zugesetzter Platinchlorwasserstoff bildet Platinsulfat, welches ebenso wie ersterer in Alkohol leicht löslich ist. Sind keine fremden Chloride und nur ein geringer Ueberschuss von Platinchlorwasserstoff zugegen, so enthält, wie obige Formel zeigt, der Abdampfrückstand freie Schwefelsäure, welche jedoch nach Neubauer's Versuchen, unter den bei der Kaliumbestimmung obwaltenden Verhältnissen, keine zersetzende Wirkung auf das gebildete Kaliumplatinchlorid ausübt, so dass die Gegenwart von Sulfaten in dieser Hinsicht die Kaliumbestimmung nicht stört.

2. Directe Versuche haben gezeigt, dass bei Gegenwart der Chloride von Natrium, Magnesium, Calcium und Baryum, sowie der Sulfate von Natrium und Magnesium sich mit dem überschüssig zugesetzten Platinchlorwasserstoff keine Verbindungen bilden, welche in den angewandten Waschflüssigkeiten, Alkohol, Wasser und verdünnter Salpetersäure, unlöslich sind. Gewöhnlich wird angenommen, dass die Platindoppelsalze von Calcium und Magnesium in Alkohol löslich sind, dass aber Baryumchlorid deshalb nicht zugegen sein darf, weil das Baryumdoppelsalz durch Alkohol in Platinchlorid und Baryumchlorid zerlegt wird, welch letzteres, als in Alkohol unlöslich, die Bestimmung beeinträchtigt. Neubauer macht hierzu die Bemerkung, dass die Existenz der Calcium- und Magnesiumplatindoppelchloride in alkoholischer Lösung nicht bewiesen ist, sondern dass man wohl annehmen kann, diese Doppelsalze würden, ebenso wie das Baryumplatinchlorid, durch Alkohol zerlegt; die Unschädlichkeit des Calcium- und Magnesiumchlorids bei der Kaliumbestimmung beruht demnach in der Löslichkeit derselben in Alkohol.

3. Was die Menge des zuzusetzenden Platinchlorwasserstoffs anlangt, so steht fest, dass es genügt, die Lösung des Kaliumsalzes nur mit so viel überschüssigem Reagens zu verdampfen, dass nach Bildung des Kaliumdoppelsalzes nur ein geringer Ueberschuss bleibt, so dass es nicht nöthig ist, einen zur Umwandlung der sämmtlichen fremden Salze in Platindoppelsalze erforderlichen Ueberschuss

an Platinchlorwasserstoff zuzufügen, da die in Alkohol unlöslichen Sulfate durch die Behandlung mit Salpetersäure vollständig ausgewaschen werden. Ein Ueberschuss an Platinchlorwasserstoff schadet indessen nicht.

4. Es steht weiter fest, dass bei Anwendung eines geringen Ueberschusses an Platinchlorwasserstoff, grössere Mengen von Magnesium- und Calciumchlorid, welche also unter diesen Umständen als solche vorhanden sind, keine lösende Wirkung auf das Kaliumplatinchlorid ausüben.

Bezüglich der in obiger Vorschrift enthaltenen Arbeitsweise ist zu bemerken, dass die Durchfeuchtung des Abdampfrückstandes mit Wasser und das allmähliche Zufügen des Alkohols wichtig sind, weil die fremden Salze (Natrium- und Magnesiumsulfat) nur dann vollständig ausgewaschen werden, wenn sie nach dem Abdampfen durch Wasser erst wieder in Lösung gebracht worden sind.

Was die Methode besonders zu einer bequemen macht, ist die Anwendung des Leuchtgases, anstatt des Wasserstoffs, zur Reduction des Kaliumplatinchlorids. Bedenken gegen die Anwendung von Leuchtgas können nur dann entstehen, wenn das Kaliumsalz baryumhaltig wäre, was aber wohl selten der Fall ist. Denn in diesem Falle könnte das durch Alkohol nicht ausgewaschene Baryumchlorid, infolge der Oxydation von Schwefelverbindungen des Leuchtgases, in Baryumsulfat übergeführt werden, welches weder durch Wasser noch durch Salpetersäure entfernt würde.

Beabsichtigt man aus irgend einem Grunde, zunächst die Schwefelsäure aus der zu untersuchenden Lösung auszuscheiden, so vermeidet man zweckmässig einen Ueberschuss von Chlorbaryum und lässt lieber einen Theil Schwefelsäure in der Lösung. Calciumsulfat wird in den Mengen, wie es in den Kalisalzen vorkommt, vollständig durch die Salpetersäure ausgewaschen.

Die Gründe, welche Neubauer veranlassten, letztere Säure anstatt der Salzsäure zum Auswaschen der schwer löslichen Salze anzuwenden, sind folgende. Uebergiesst man nach dem reducirenden Glühen das Gemenge von Platinmohr und den rückständigen Salzen mit Salzsäure, so läuft dieselbe klar durchs Filter. Beginnt man aber die Salzsäure durch Wasser zu verdrängen, so erhält man ein von gelöstem Platin tief schwarz gefärbtes Filtrat, aus welchem sich durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft langsam metallisches Platin abscheidet. Diese Erscheinung tritt nicht ein, wenn man reinen Platinmohr in der erwähnten Weise auswäscht, wohl aber, wenn dem Platinmohr Salze, sowohl leicht lösliche, wie Kaliumchlorid, als auch schwer lösliche, wie Calciumsulfat, beigemengt sind, eine Thatsache, für die noch keine Erklärung vorliegt. Da nun die Abscheidung des Platins aus der Lösung durch die Einwirkung des Sauerstoffs erfolgt, so suchte Neubauer die Lösung des Platins von

vornherein durch Anwendung der leicht Sauerstoff abgebenden Salpetersäure zu verhindern, was selbst bei gypsreichen Gemengen mit bestem Erfolg geschieht.

Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat. Lösungen von Kaliumsalzen der flüchtigen Säuren (Chlorid etc.) verdampft man auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure, verjagt den Ueberschuss der Säure vorsichtig im Platintiegel und glüht den vorher, um Verlust durch Verknistern zu vermeiden, scharf ausgetrockneten Rückstand auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat.

Kaliumsulfatlösung kann natürlich ohne Säurezusatz verdampft werden. Der Abdampfrückstand von Kaliumhydrosulfat muss, wie vorhin, mit Ammoniumcarbonat geglüht werden.

Die Umwandlung von Kaliumsalzen mit organischen Säuren in Sulfat kann einfach auf die Weise geschehen, dass man das Salz bei möglichst niedriger Temperatur zersetzt und den kohligen Rückstand mit etwas Ammoniumsulfat und einigen Tropfen Wasser erhitzt und nachher glüht. Etwa nicht verbrannte Kohle kann durch nochmaliges Glühen mit etwas Ammoniumnitrat oxydirt werden.

Bestimmung des Kaliums als Chlorkalium. Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -chlorat können direct mit Salzsäure zersetzt werden. Der Abdampfrückstand wird, um Verknistern beim Glühen zu vermeiden, unter allmählicher Steigerung der Temperatur zunächst scharf getrocknet und hierauf, zur Vermeidung von Verflüchtigung des Salzes, nur bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt.

Hat man Kaliumsilicat durch Salzsäure zersetzt, so verdampft man die Flüssigkeit, erhitzt den Rückstand, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, löst in Wasser, filtrirt und verfährt mit der Lösung, wie vorhin angegeben.

Kaliumchromat wird zunächst durch Salzsäure zersetzt und durch Erhitzen mit Alkohol zu Chromchlorid reducirt, worauf man das Chromhydroxyd mit Ammoniak abscheidet und die filtrirte Lösung von Chlorkalium, wie angegeben, behandelt.

Abscheidung des Kaliums als Kieselfluorkalium und maassanalytische Bestimmung dieses Salzes. Eine Lösung, welche viel freie Säure, besonders Schwefelsäure, enthält, muss durch Abdampfen vom Ueberschuss derselben befreit werden. Die ziemlich concentrirte Lösung eines beliebigen Kaliumsalzes, dessen Säure in Alkohol löslich ist (Borsäure ist indess ausgeschlossen), wird mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure und einer dem Volumen der Mischung gleichen Menge von starkem Alkohol versetzt. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages filtrirt man denselben ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Wasser aus, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt, und bringt den Niederschlag sammt dem Filter in das Glas zurück, in

welchem die Fällung vorgenommen wurde. Man fügt Wasser und Lackmustinctur hinzu, erhitzt zum Sieden und titrirt das Kieselfluorkalium mit $^1/_{10}$-Normalalkali bis zur Blaufärbung. Die Neutralisation findet statt nach dem Schema:

$$K_2SiFl_6 + 4\,KOH = 6\,KFl + Si(OH)_4.$$

Bestimmung des Kaliums als Kaliumperchlorat (überchlorsaures Kalium). Die von Schlösing vorgeschlagene, von Kraut verbesserte Perchloratmethode ist, nachdem sie verschiedentlich geprüft und aufgegeben worden war, auf grund der Arbeiten der Stassfurter Chemiker als gleichwerthig mit der Platinmethode befunden und in die Laboratoriumspraxis eingeführt worden.

Die analytischen Vortheile des Verfahrens bestehen darin, dass sowohl bei der Untersuchung schwefelsäurehaltiger Producte der Kaliindustrie, als auch bei der Untersuchung von Düngemitteln, genaue Resultate erzielt werden, selbst wenn grössere Mengen anderer Oxyde, sowie schwer- und nichtflüchtige, aber alkohollösliche Säuren zugegen sind. Für die Laboratorien der Kaliindustrie liegt ferner ein nicht zu unterschätzender ökonomischer Vortheil der Methode in dem billigeren Preise des Reagens.

Der allgemeinen Anwendung der Methode stand früher auch die umständliche Herstellung der Ueberchlorsäure hindernd im Wege. Caspari[1]) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung der Ueberchlorsäure als das geeignetste. Dasselbe beruht auf der Umwandlung von Kaliumchlorat in Perchlorat durch Schmelzen, und Abscheidung des Kaliums mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure.

Darstellung der Ueberchlorsäure. Man füllt hessische Tiegel von 15 cm Höhe mit mässig festgedrücktem Kaliumchlorat und bringt das Salz ganz allmählich zum Schmelzen, wobei man sich eines aus einigen Ziegelsteinen hergestellten, mit Holzkohlen geheizten Ofens bedient. Man hat nur darauf zu achten, dass die Sauerstoffentwickelung kein Ueberschäumen verursacht, und erkennt das Ende der Umwandlung ($2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$) an der Bildung von Salzkrusten und am schliesslichen Verdicken der ganzen Masse. Dieser Process dauert $1^1/_2$ bis 2 Stunden; weiteres Erhitzen würde vermehrten Zerfall des Perchlorats zu Chlorkalium zur Folge haben.

Die gepulverte Schmelze erhitzt man unter kräftigem Umrühren mit etwa der $1^1/_2$ fachen Gewichtsmenge Wasser zum Kochen, um das gebildete Chlorkalium in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten giesst man die Lösung ab, reinigt das zurückbleibende Perchlorat durch Aufgiessen von geringen Mengen von kaltem Wasser und trocknet es.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 68.

Um die zur Zersetzung des Salzes erforderliche Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure zu erfahren, muss der Gehalt der letzteren durch Titration bestimmt und die Gewichtsmenge nach der Gleichung:

$$\underbrace{2\,KClO_4}_{277} + \underbrace{H_2SiFl_6}_{144} = K_2SiFl_6 + \underbrace{2\,HClO_4}_{201}$$

berechnet werden.

Das Perchlorat wird in etwa der siebenfachen Menge von heissem Wasser gelöst und die kochende Lösung unter Umrühren mit einem geringen Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Man erhält etwa eine Stunde unter Ersatz des verdampften Wassers in brodelndem Kochen, bis sich bei einer Schöpfprobe keine harten Theilchen von Perchlorat mehr erkennen lassen. Die erkaltete, vollständig geklärte Lösung wird abgegossen und das Kieselfluorkalium auf Filtrirpapier im Porcellansiebtrichter durch Absaugen möglichst von der Lösung befreit. Das Salz kocht man nochmals mit einer geringen Menge Kieselflusssäure und etwas Wasser aus. Die gesammte Säurelösung dampft man auf dem Wasserbade bis zur grösstmöglichen Concentration ein und lässt sie in der Kälte 24 Stunden stehen, worauf sich alles noch vorhandene Kalium als Kieselfluorkalium neben etwas Kaliumperchlorat ausscheidet. Die durch Filtriren über Asbest völlig klar erhaltene Lösung muss noch von Kieselfluorwasserstoffsäure und der aus letzterer stammenden Schwefelsäure befreit werden. Zu dem Zwecke verdünnt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und versetzt sie kalt so lange mit kleinen Mengen von Chlorbaryumlösung, bis Schwefelsäure in einer Probe einen geringen Ueberschuss an Chlorbaryum anzeigt.

Die nach einigen Stunden klar abgesetzte Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt, bis aller Salzsäuregeruch verschwunden ist und weisse Nebel von Perchlorsäure sich zu entwickeln beginnen, wonach man nochmals Gelegenheit hat, etwaige Reste von Kaliumperchlorat, sowie von auskrystallisirtem, nadelförmigem Natriumperchlorat abzuscheiden. Beim Verdünnen der klar filtrirten Lösung mit wenigstens dem gleichen Volumen Wasser fallen noch kleine Mengen von Baryumfluorsilicat und Baryumsulfat aus, während man einen kleinen Ueberschuss von Baryumperchlorat durch Zusatz von Schwefelsäure beseitigt. Man lässt der Ausscheidung ein oder zwei Tage Zeit und filtrirt alsdann durch Papier, wonach das Reagens zum Gebrauch fertig ist.

Die Reinheit der erhaltenen Perchlorsäure hängt von der Reinheit der angewandten Kieselflusssäure ab, da ein Gehalt der letzteren an Eisen, Thonerde, Kalk und Natron sich im fertigen Präparat wiederfindet. Der Glührückstand von 1 ccm desselben giebt hierüber Aufschluss. Geringe Mengen, z. B. 0,02 bis 0,05 g, Rückstand sind indess unschädlich, da die genannten Körper in der aus Alkohol

und Perchlorsäure bestehenden Waschflüssigkeit bei der Analyse löslich sind.

Eine für besondere Fälle gewünschte chemisch reine Perchlorsäure erhält man durch einmalige Destillation der concentrirten Säure im Vacuum, wobei kein grosser Verlust zu befürchten ist, wenn man die Hitze beim Auftreten weisser Nebel in der Retorte stets vermindert[1]).

Ausführung und Bestimmung. Nach Wense[2]) erwärmt man die von Schwefelsäure freie Lösung (siehe die Bemerkungen) des Kaliumsalzes in einer Porcellanschale mit flachem Boden auf dem Wasserbade und setzt die Perchlorsäure (etwa die $1\frac{1}{2}$- bis $1\frac{3}{4}$ fache erforderliche Menge) tropfenweise zu. Hierdurch erreicht man, dass das Kaliumperchlorat in einer körnigen, leicht auswaschbaren Form sich ausscheidet. Darauf verdampft man zur Trockne und setzt das Erhitzen mindestens so lange fort, bis kein Geruch nach Salzsäure oder den sonst vorhandenen flüchtigen Säuren mehr wahrzunehmen ist. Den Rückstand übergiesst man mit 10 ccm Alkohol von 96 Proc., welchem man 0,2 Proc. seines Gewichtes an Perchlorsäure zugefügt hat. In diesem Zusatz von Perchlorsäure zum Waschalkohol besteht die Verbesserung der Methode durch Wense, welcher festgestellt hat, dass erst hierdurch die Löslichkeit des Kaliumperchlorats für die Zwecke der quantitativen Analyse genügend vermindert wird. So lösen beispielsweise die zugesetzten 10 ccm des angesäuerten Alkohols nur $\frac{1}{20000}$ ihres Gewichtes an Kaliumperchlorat.

Man verreibt die Mischung zwei bis drei Minuten lang kräftig mit Hülfe eines Glasstabes, der am Ende auf etwa 2 cm Länge etwas umgebogen ist, decantirt auf ein gewogenes Filter, welches zwei Stunden lang bei 120 bis 130° getrocknet wurde, und wiederholt das Verreiben noch einmal. Nachdem der Niederschlag auf das Filter gebracht ist, wird dieses durch Auswaschen mit einigen Cubikcentimetern reinen Alkohols vorsichtig von der anhaftenden Perchlorsäure befreit, zwischen Filtrirpapier etwas getrocknet, 25 Minuten bei 120 bis 130° erhitzt und gewogen. 1 Thl. $KClO_4$ entspricht 0,5382 Thln. KCl oder 0,6289 Thln. K_2SO_4.

Bemerkungen. Schwefelsäure darf in dem zu bestimmenden Kaliumsalze nicht zugegen sein, sondern muss vorher durch Chlorbaryum abgeschieden werden. Diese Abscheidung ist aber bei der Chloratmethode weniger umständlich als bei der Platinmethode, weil, in anbetracht der Löslichkeit des Baryumperchlorats in Alkohol, ein Ueberschuss von Chlorbaryum zugefügt werden darf. Man verfährt z. B. bei der Analyse eines Carnallitrohsalzes in der Weise, dass man 10 g mit etwa 150 ccm Wasser in einem 250 ccm-Kolben löst, tropfen-

---

[1]) Eine andere, von Kreider angegebene Darstellung der Perchlorsäure aus Natriumperchlorat siehe Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 342 (1895); siehe auch S. 858. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 691 und 1892, S. 233.

weise eine Lösung von 127 g Chlorbaryum im Liter zufügt, nach dem Abkühlen zur Marke auffüllt und 25 ccm des Filtrats mit Perchlorsäure verdampft.

Hat man hochprocentige Sulfatlösungen mit Chlorbaryum gefällt, also stark salzsäurehaltige Lösungen erhalten, so empfiehlt es sich, die Lösung zuerst ohne Zusatz von Perchlorsäure zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in etwas Wasser zu lösen und dann erst mit Perchlorsäure in der S. 851 beschriebenen Weise zu versetzen, weil das Kaliumperchlorat sonst nicht körnig ausfällt.

Will man das Ausfällen der Schwefelsäure vermeiden, so verfährt man nach der gewöhnlichen Methode, löst den ausgewaschenen Rückstand auf dem Filter in heissem Wasser, verdampft die Lösung in einer Platinschale, glüht das Salz zur Zersetzung des Perchlorats und bestimmt das hierdurch entstandene Chlorkalium durch Titriren mit Silberlösung.

Caspari[1]) hat gezeigt, dass die Perchloratmethode auch auf Kalisalze, welche Phosphorsäure und andere Basen, neben Kalium, enthalten, also bei der Untersuchung von Düngemitteln, brauchbar ist.

Man muss in diesem Falle so viel Perchlorsäure zufügen, dass beim Auswaschen die Ausscheidung von Phosphaten vermieden wird. Hierzu verfährt man in folgender Weise:

Man dampft die salzsaure Lösung der Substanz bis zur Verjagung der freien Salzsäure ab, rührt den Rückstand mit etwa 20 ccm heissem Wasser an, worauf man nicht weniger als die anderthalbfache Menge der zur Zersetzung aller vorhandenen Basen nöthigen Menge Ueberchlorsäure zufügt. Die bis zur Syrupdicke auf dem Wasserbade eingedampfte Masse löst man mit heissem Wasser auf und dampft nochmals bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches und bis zum Auftreten weisser Nebel von Ueberchlorsäure ein. Ein Abrauchen grösserer Mengen der letzteren ist zu vermeiden, eventuell wieder etwas Perchlorsäure zuzufügen. Man schabt die Masse zusammen und verreibt sie mit 20 ccm des Waschalkohols (97 proc. Alkohol mit 0,2 Proc. Perchlorsäure), ohne die Kaliumperchloratkrystalle zu zerstören. Die klare Lösung decantirt man auf ein Asbestfilter[2]), wäscht den Rückstand noch einmal mit derselben Menge Alkohol, decantirt und erwärmt den Rückstand schwach zur Verjagung des noch anhaftenden Alkohols. Nachdem man die Salzmasse mit etwa 0,3 g Perchlorsäure und etwas Wasser bis zur Trockne erhitzt hat, bringt man sie mit möglichst wenig Alkohol und durch Nachwischen mit dem Finger auf das Asbestfilter. Zuletzt wäscht man mit ein wenig reinem Alkohol nach. Der ganze Waschprocess erfordert etwa 35 bis 70 g Alkohol.

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Caspari zieht das Asbestfilter dem Papierfilter vor, weil nach seinen Versuchen ein getrocknetes und gewogenes Papierfilter nach dem Behandeln mit Alkohol und dem Trocknen ein anderes Gewicht zeigt als vorher. (Vergl. auch S. 613.)

Ist neben Phosphorsäure auch Schwefelsäure zugegen, so verfährt man ähnlich wie bei der Carnallitanalyse (S. 851). Man bereitet sich eine Lösung, welche 127 g Chlorbaryum und 125 ccm Salzsäure (von 35 Proc.) in 1000 ccm enthält. 5 g Substanz werden in 150 bis 180 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Salzsäure in einem 250 ccm-Kolben gelöst und die ununterbrochen im Sieden erhaltene Flüssigkeit tropfenweise mit der Chlorbaryumlösung gefällt, wobei ein Ueberschuss des letzteren nicht schadet. Im übrigen verfährt man wie beschrieben.

Andere nicht flüchtige Säuren, wie Borsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Chromsäure, welch letztere vorher durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol zu Chromchlorid zu reduciren ist, bieten keine Schwierigkeit; die Salze können nach der gewöhnlichen Methode von Wense behandelt werden, da die Säuren durch den Alkohol leicht zu entfernen sind.

Ammoniumsalze bilden Ammoniumperchlorat, welches nach den Versuchen Caspari's nicht vollständig ausgewaschen werden kann; dieselben sind daher zunächst durch Kochen der Substanz mit kalifreier Natronlauge oder Kalkmilch, oder durch Glühen zu entfernen.

Natrium.

Qualitativer Nachweis.

Da die meisten Natriumsalze mehr oder weniger löslich sind, mit Ausnahme des Natriumpyroantimoniats, so ist die Erkennung des Natriums auf dem Wege der gewöhnlichen Reactionen nur mit Hülfe des Kaliumpyroantimoniats möglich:

$$2\,NaCl + K_2H_2Sb_2O_7 = Na_2H_2Sb_2O_7 + 2\,KaCl.$$

Der krystallinische Niederschlag enthält 6 Mol. Krystallwasser. Die Reaction ist jedoch umständlich, weil das Reagens frisch bereitet werden muss, und sie ist auch von beschränkter Anwendung, weil ausser Kalium- und Ammoniumsalzen keine anderen Metalle zugegen sein dürfen, da die Pyroantimoniate der übrigen Metalle ebenfalls ziemlich schwer löslich sind.

Nach der von Fresenius gegebenen Vorschrift bereitet man das Reagens, indem man ein Gemenge aus gleichen Theilen Brechweinstein und Salpeter in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel einträgt und nach dem Verbrennen der Masse noch eine Viertelstunde lang bei mässiger Glühhitze zum Schmelzen erhitzt. Beim Behandeln der Schmelze mit warmem Wasser setzt sich das Kaliumpyroantimoniat als schweres, weisses Pulver ab, welches man, nach Abgiessen der Lösung und Waschen mit etwas kaltem Wasser, mit 200 Thln. Wasser zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird filtrirt und bildet das Reagens. Die Lösung muss klar sein, neutral reagiren und darf beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und Ueberschichten der Mischung mit Eisenvitriollösung, keine Reaction auf Salpetersäure bezw. salpetrige Säure geben. Die Lösung ist nur beschränkte Zeit haltbar.

Zur Ausführung der Reaction versetzt man eine Probe der zu untersuchenden Lösung, welche concentrirt sein und neutral oder schwach alkalisch reagiren muss (aus saurer Lösung würde Pyroantimonsäure ausgeschieden werden), auf einem Uhrglas mit dem Reagens und reibt das Glas mit einem Glasstabe, worauf sich an

den geriebenen Stellen der Niederschlag von Natriumpyroantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, als weisses, krystallinisches Pulver abzuscheiden beginnt.

Die Reaction gelingt viel sicherer, wenn man das Reagens in der zu untersuchenden Lösung erzeugt. Man fällt zu diesem Zwecke eine Lösung von Antimontrichlorid mit Kalilauge, wäscht das Antimonoxyd durch Decantation mit Wasser aus und löst es in Kalilauge auf, wodurch Kaliumantimonit entsteht.

Von dieser Lösung setzt man etwas zu der zu prüfenden, neutralen oder alkalischen Lösung, fügt zur Ueberführung des Antimonits in Pyroantimoniat ein der Mischung gleiches Volumen Kaliumhypochlorit hinzu, erwärmt schwach und kühlt ab. Schütteln der Lösung oder Reiben der Glaswände befördert auch hier die Bildung des Niederschlages. Grosse Mengen von Kaliumsalzen stören die Reaction.

Der einfachste und sicherste Nachweis der Natriumsalze ist die Gelbfärbung der Gasflamme. Dieselbe verschwindet, wenn man die Flamme durch ein blaues Glas oder eine Schicht Indigolösung beobachtet (s. S. 841). Das Spectrum des Natriums ist auf der Spectraltafel abgebildet.

Der directe Nachweis von Kalium neben Natrium in einem Gemisch wird durch die Flammenfärbung oder weit sicherer mit Hülfe des Spectralapparates geführt.

Wie das Kalium von Natrium durch Platinchlorwasserstoffsäure zu trennen ist, wurde S. 841 ff. beschrieben. Im Filtrate vom Kaliumniederschlag kann das Natrium, nach Verjagung des Alkohols und Entfernung des Platins mittelst Schwefelwasserstoff, gesondert erkannt werden.

Handelt es sich um Nachweis geringer Mengen von Kalium in grossen Mengen von Natrium, z. B. im Chilisalpeter, so kann die S. 840 beschriebene Reaction auf Kalium mittelst Natrium-Kobaltnitrit benutzt werden.

Den Nachweis von Natrium im Aluminium des Handels führt Vitali[1]) in der Weise, dass er Quecksilbercyanid auf das metallische Aluminium, bei Gegenwart von Wasser, einwirken lässt, wobei ein alkalisch reagirendes Filtrat und ein Rückstand erhalten wird, welcher, mit Salzsäure behandelt, sich blau färbt.

Die complicirt verlaufende Reaction wird in ihren einzelnen Phasen durch die untenstehenden Gleichungen veranschaulicht.

Zunächst wirkt Quecksilbercyanid in Gegenwart von Wasser auf metallisches Aluminium unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Cyanwasserstoff und Abscheidung von metallischem Quecksilber (1).

Der Cyanwasserstoff bildet nach den Versuchen Vitali's mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd kein Cyanid. Tritt also Blau-

[1]) Chem. Centr.-Blatt 1897, I, S. 444.

färbung ein, so muss die Blausäure sich mit dem durch Einwirkung von Wasser auf das metallische Natrium gebildeten Natriumhydroxyd zu Cyannatrium verbunden haben (2), welch letzteres sich mit dem als Verunreinigung vorhandenen Eisen zu Ferrocyannatrium umgesetzt hat (3).

Das Ferrocyannatrium setzt sich aber, wie der Genannte durch besondere Versuche festgestellt hat, mit Aluminiumhydroxyd zu Ferrocyanaluminium und Natriumhydroxyd um (4).

Infolge dieser Reaction reagirt das Filtrat mit Phenolphtaleïn alkalisch, während andererseits aus dem, im unlöslichen Rückstande enthaltenen Ferrocyanaluminium, beim Zufügen von Salzsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure frei wird, die durch eigene Zersetzung bekanntlich Berlinerblau bildet.

$$(1) \quad 2\,Al + 3\,Hg(CN)_2 + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 6\,HCN + 3\,Hg,$$

$$(2) \quad HCN + NaOH = NaCN + H_2O,$$

$$(3) \quad 6\,NaCN + Fe + 2\,H_2O = Na_4Fe(CN)_6 + 2\,NaOH + H_2,$$

$$(4) \quad 3\,Na_4Fe(CN)_6 + 4\,Al(OH)_3 = 12\,NaOH + (Al_2)_2[Fe(CN)_6]_3.$$

Die quantitative Bestimmung des Natriums im Aluminium siehe S. 573.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Natriums.

Die Bestimmung kann sowohl als Natriumsulfat wie als Chlornatrium unter den bei den entsprechenden Kaliumbestimmungen angegebenen Bedingungen geschehen. Bei der Erhitzung des Sulfats ist kein Verlust durch Verknistern wie beim Kaliumsulfat zu befürchten; Chlornatrium ist weniger flüchtig als Chlorkalium, weshalb auch bei dieser Bestimmung weniger Vorsicht beim Erhitzen erforderlich ist, als beim Chlorkalium.

In Lösungen des Natriumcarbonats oder des Natriumhydrocarbonats kann das Natrium direct durch Verdampfen der Lösung in der Platinschale und Glühen des Rückstandes als Carbonat bestimmt werden.

In Natriumcarbonat können auch Salze mit organischen Säuren verwandelt werden. Man glüht das Salz vorsichtig im Platintiegel bis zur gänzlichen Verkohlung, zieht die Masse mit heissem Wasser aus, verdampft die Lösung auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, zur Umwandlung von beim Glühen entstandenem Hydroxyd in Carbonat, und glüht den Rückstand.

Lösungen von Natriumnitrat oder von Chlornatrium können durch Verdampfen mit überschüssiger reiner Oxalsäure, mehrmaliges Lösen des Rückstandes und Wiederverdampfen vollständig in Oxalat übergeführt werden. Durch Glühen des letzteren entsteht Carbonat, welches gewogen wird.

Zur Bestimmung des activen Sauerstoffs im Natriumsuperoxyd zersetzt Archbutt[1]) das trockene Superoxyd im Nitrometer mit Wasser, dem eine Spur Kobaltnitrat zugesetzt wurde.

Um die Gesammtalkalität zu ermitteln, wird eine in Wasser gelöste Probe durch Kochen zersetzt und mit Normalschwefelsäure und Methylorange titrirt.

Thonerde und Eisen werden wie gewöhnlich durch Ammoniak gefällt.

Trennung und Nachweis von Kalium und Natrium

nach Kreider und Breckenridge[2]).

Der spectroskopische Nachweis der beiden Elemente neben einander genügt nicht, um einen Begriff von der Menge derselben zu geben, und hat wegen der grossen Verbreitung des Natriums und dessen Vorkommen als Verunreinigung in Reagentien weniger Werth für dieses Metall, als für das Kalium. Die Genannten haben daher eine Trennung der beiden Elemente auf die Abscheidung des Kaliums als Perchlorat gegründet. Im alkoholischen Filtrate wird das Natrium durch Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoff als Chlornatrium abgeschieden. Die Versuche haben das beruhigende Ergebniss gehabt, dass durch die freie Salzsäure, selbst in Gegenwart grosser Mengen Chlorsäure, kein explosiver Perchlorsäureäther gebildet wird, auch nicht beim Siedepunkt der Mischung. Noch so starke wässerige oder alkoholische Lösungen von Chlorwasserstoff genügen zur Abscheidung des Chlornatriums nicht; dagegen konnte durch Sättigung der alkoholischen Natriumperchloratlösung mit dem Gas die Trennung der Elemente in beliebigen Verhältnissen erreicht und z. B. noch 0,00007 g Na_2O neben 0,0001 g K_2O erkannt werden.

Bevor man die Trennung vornehmen kann, müssen gewisse andere Körper abgeschieden werden. Was den Kaliumnachweis als Perchlorat betrifft, so schaden nur Ammonium, Cäsium, Rubidium und Schwefelsäure, letztere weil sie in Alkohol unlösliches Natriumsulfat bildet. Dagegen ist eine grosse Anzahl anderer Metalle, deren Chloride in Alkohol unlöslich sind, unter Anderem auch Chlorammonium, des Natriumnachweises wegen vorher abzuscheiden. Die Gegenwart von Lithium stört nach besonders angestellten Versuchen die Nachweisung des Natriums so wenig, wie die des Kaliums.

Zur Ausführung der Methode entfernt man daher nach dem allgemeinen Gange der qualitativen Analyse die durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat fällbaren Metalle, dampft das schliesslich erhaltene Filtrat ein und verjagt die Ammo-

---

[1]) The Analyst 20, 3 (1895). — [2]) The Amer. Journ. of Science [4] 2, 263 (1896).

niumsalze durch schwaches Glühen. Zur Abscheidung des Magnesiums behandelt man die Lösung des Rückstandes mit Barytwasser und entfernt aus dem Filtrate das überschüssige Baryum mittelst Ammoniumcarbonat, worauf wieder verdampft und geglüht wird. Der hierbei erhaltene Rückstand wird in 10 ccm kochendem Wasser gelöst und die Lösung zur Abscheidung von organischen Substanzen, welche sich gewöhnlich vorfinden, filtrirt.

Man versetzt das Filtrat mit reiner (alkalifreier, siehe unten) Ueberchlorsäure von 1,7 spec. Gewicht, und zwar verwendet man, je nach der Menge der im Filtrate enthaltenen Salze, 0,1 bis 0,5 ccm der Säure. Hierauf verdampft man auf dem Wasserbade, bis die weissen Dämpfe der Ueberchlorsäure auftreten. Ist die Menge des Natriums erheblich, so concentrirt man, zur vollständigen Ueberführung desselben in Perchlorat, am besten mehrmals unter Zufügung kleiner Mengen von Perchlorsäure. Alsdann wird der Rückstand mit Alkohol von 97 Proc. in der früher beschriebenen Weise behandelt, das Kaliumperchlorat auf einem trockenen Filter abfiltrirt und das in einem trockenen Reagensröhrchen aufgefangene Filtrat mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierbei scheidet sich das Chlornatrium, wenn mehr als 0,0005 g Na_2O vorhanden war, in körniger Form ab.

Während der Sättigung mit dem Gase muss das Reagensrohr in Wasser abgekühlt werden. Das Salzsäuregas entwickelt man durch Zufliessenlassen von concentrirter Schwefelsäure zu rauchender Salzsäure, welche mit festem Kochsalz versetzt ist.

Die Abscheidung des Chlornatriums in körniger Form beginnt bei Gegenwart der vorhin angegebenen Menge schon, ehe die Flüssigkeit ganz mit Salzsäuregas gesättigt ist. Erhält man nur eine Trübung bei gänzlicher Sättigung des Alkohols, so kann dieselbe von Spuren von Natrium herrühren, die sich in den Reagentien befinden oder aus den Glasgefässen aufgenommen wurden.

In anbetracht der grossen Empfindlichkeit der Natriumreaction kann natürlich nur Perchlorsäure verwendet werden, welche absolut frei von Alkalien ist und wie man sie durch Destillation erhält. Die Destillation im Vacuum muss mit der vorher durch Eindampfen bis zum Auftreten weisser Dämpfe concentrirten Säure vorgenommen werden, weil verdünntere Säure nur unter heftigem Stossen destillirt werden kann. Am Destillationsgefässe dürfen keine Kautschukverbindungen bestehen, weil sonst Explosionen zu befürchten sind.

Kreider und Breckenridge benutzen einen starkwandigen Destillirkolben, in dessen Hals ein Hahntrichter in der Weise eingeschmolzen oder eingeschliffen wird, dass dessen Rohr ziemlich tief in das Innere hinabreicht. Der Hahn wird mit Metaphosphorsäure (erhalten durch Erhitzen von syrupförmiger Phosphorsäure auf 130°) gedichtet. Das zuerst aufwärts, dann abwärts geneigte Ableitungs-

rohr des Kolbens wird durch einen Gummistopfen mit dem Kühler verbunden, in den es so weit hineinragt, dass die Säure nicht mit dem Stopfen in Berührung kommt. An den Kühler schliesst sich die Vorlage an, an diese ein mit feuchten Stückchen Aetzkali gefülltes Rohr, und letzteres steht in Verbindung mit einer automatischen Quecksilberluftpumpe. Das zwischengelegte Aetzkali hat den Zweck, das Quecksilber vor dem aus der unvermeidlichen geringen Zersetzung der Ueberchlorsäure frei werdenden Chlor zu schützen. Damit aber für den Fall eines Versagens der Pumpe kein Kali in die Vorlage zurückgeschleudert werden kann, befindet sich zwischen Vorlage und Kalirohr noch ein leeres Kugelrohr. Der Kolben steht in einem als Luftbad dienenden, unten geschlossenen Cylinder aus dünnem Eisenblech, der oben durch einen Asbestdeckel geschlossen wird. Auf den Boden des Kolbens bringt man eine 1 cm hohe Schicht kleiner Porcellanscherben, welche verhindern, dass die zutropfende Säure direct mit dem heissen Glase in Berührung kommt. Man evacuirt den Apparat bis auf ca. 8 mm Quecksilberdruck, lässt 3 oder 4 ccm Säure in den Kolben fliessen, erhitzt auf etwa 130° und vermindert den Druck allmählich bis auf 3 bis 5 mm. Von da ab regulirt man den Zufluss der unreinen Säure derart, dass immer ebenso viel Säure in den Kolben tropft, als reine Säure in die Vorlage überdestillirt, wobei man darauf achtet, dass der Kolben nie ganz leer wird. Auf diese Weise erhält man in der Stunde 25 bis 40 ccm reine Ueberchlorsäure und zwar als Dihydrat, welches die concentrirteste Form ist, in welcher die Säure bestehen kann; von dieser genügen 0,16 ccm, um 0,1 g Kaliumoxyd in Perchlorat zu verwandeln.

Bestimmung geringer Mengen Chlornatrium neben Chlorkalium

nach Röttger und Precht[1]).

Die Methode bezweckt die Bestimmung des Chlornatriums in dem zur Potaschefabrikation bestimmten Chlorkalium, welches höchstens 0,5 Proc. des ersteren enthalten darf, und beruht darauf, die Probe mit Alkohol von bestimmter Stärke zu extrahiren, so dass ein Salzgemisch erhalten wird, in welchem alles Chlornatrium, aber nur eine geringe Menge Chlorkalium enthalten ist. In diesem Gemisch kann das Kalium direct bestimmt und das Natrium durch Differenz berechnet werden.

Zu diesem Zwecke bestimmten Röttger und Precht die Löslichkeit der beiden Chloride in Alkohol von 90 bis 95 Proc. und fanden:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2076 (1885).

bei 15^0 lösen 100 Theile Alkohol:

von 90	92,5	95	Gewichtsprocent
0,345	0,223	0,146	Thle. Chlornatrium
0,073	0,043	0,028	„ Chlorkalium.

Will man nun aus einer Salzprobe von 20 g, welche 0,1 g Chlornatrium enthält, beispielsweise mit 90 procentigem Alkohol alles Chlornatrium extrahiren, so sind nach obigen Zahlen 29 g Alkohol erforderlich, bei Anwendung eines stärkeren Alkohols entsprechend mehr. Da man aber einen Ueberschuss des Lösungsmittels anwenden muss, um sicher alles Chlornatrium auszuwaschen und der gesammte Alkohol abgedampft werden muss, so benutzt man zweckmässig den von 90 Proc.

Zur Ausführung des Verfahrens übergiesst man 20 g des fein zerriebenen Chlorkaliums in einem Becherglase mit ca. 40 g Alkohol von 90 Gewichtsprocent, rührt während einer halben Stunde öfter um, versetzt alsdann tropfenweise mit $^1/_2$ ccm einer 10 procentigen Kaliumcarbonatlösung und decantirt dreimal. Der Zusatz von Kaliumcarbonat bezweckt die Ausfällung des mit in Lösung gegangenen Chlormagnesiums als Carbonat; die zugefügte Menge genügt zum Ausfällen von 0,2 Proc. Chlormagnesium.

Der ungelöst gebliebene Rückstand wird auf dem Filter noch einige Male mit Alkohol von derselben Stärke ausgewaschen, das gesammte Filtrat in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand gelinde geglüht und gewogen. Im Glührückstande wird das Chlorkalium durch Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet.

Handelt es sich um möglichst schnelle Untersuchung des 98 procentigen Chlorkaliums, so umgeht man die Auswaschung des Rückstandes, indem man die Probe in ein auf 110 ccm graduirtes Kölbchen bringt (die 10 ccm entsprechen dem Volumen von 20 g Substanz), dasselbe etwa zu drei Vierteln mit Alkohol von 90 Gewichtsprocent füllt, öfter umschüttelt und nach einer halben Stunde, wie oben, mit Kaliumcarbonat versetzt. Nachdem man bis zur Marke mit Alkohol aufgefüllt und umgeschüttelt hat, lässt man absitzen, hebt 50 ccm mit der Pipette heraus, verdampft und verfährt wie vorhin.

Lithium.

Qualitativer Nachweis.

Lithiumcarbonat ist schwer löslich in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Thle. Wasser ca. 0,7 Thle. des Salzes, bei höherer Temperatur ändert sich die Löslichkeit nur wenig. In kohlensäurehaltigem Wasser ist das Salz leichter löslich als in reinem Wasser. Ammoniumsalze verhindern die Fällung durch Ammoniumcarbonat.

Natriumphosphat erzeugt in nicht zu verdünnten Lithiumlösungen in der Kälte langsam, beim Kochen sofort einen Niederschlag von normalem Lithiumphosphat:

$$3\,Li_2SO_4 + 2\,Na_2HPO_4 = 2\,Li_3PO_4 + 2\,Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Infolge der Reaction entsteht also in neutralen Lösungen freie Säure, welche die vollständige Ausfällung des Lithiumphosphats verhindert. Die vollständige Abscheidung erreicht man am besten, wenn man die mit überschüssigem Natriumphosphat versetzte Lösung zur Trockne verdampft und während des Abdampfens so viel Natronlauge zufügt, dass die Reaction eben alkalisch bleibt. Zieht man den Rückstand mit stark ammoniakalischem Wasser aus, so bleiben selbst kleine Mengen von Lithium ungelöst zurück. In Ammoniumsalzen ist der Niederschlag leichter löslich als in reinem Wasser. Von den Phosphaten der alkalischen Erden unterscheidet sich das Lithiumphosphat dadurch, dass seine Lösung in Salzsäure nach dem Uebersättigen mit Ammoniak klar bleibt, beim Kochen aber einen schweren krystallinischen Niederschlag abscheidet.

Platinchlorwasserstoff, Weinsäure und Natrium-Kobaltnitrit fällen selbst concentrirte Lösungen nicht (Unterschied von Kalium).

Die carminrothe Färbung, welche Lithiumsalze der Flamme ertheilen, wird durch die Natriumfärbung verdeckt, lässt sich aber durch Kobaltglas oder dünnere Schichten von Indigolösung unterscheiden. Dickere Schichten von Indigolösung absorbiren die Färbung; merkt man sich an dem Indigoprisma die Stelle, an welcher die Lithiumflamme verschwindet, so kann man in einem die Flamme roth färbenden Ge-

misch von Lithium und Kalium das letztere noch entdecken, wenn man die Flamme durch die bezeichnete Indigoschicht betrachtet.

Lithiumsalze, welche die Flammenfärbung nicht oder schwach geben (Phosphat), befeuchtet man mit Salzsäure oder schmelzt sie mit Gyps zusammen, oder besser mit einer geringen Menge eines Gemisches aus 1 Thl. Fluorwasserstoff-Fluorkalium und $4^1/_2$ Thln. Kaliumhydrosulfat. Um durch die Flammenfärbung sehr geringe Mengen von Lithium neben viel Kalium zu entdecken, verfährt man in folgender Weise. Man bringt die zu untersuchende Probe in den seitlichen Schmelzraum der Flamme und in den gegenüberliegenden Schmelzraum eine Probe von reinem Kaliumsalz; betrachtet man nun die Flamme durch die dünneren Schichten des Indigoprismas, so erscheint die lithiumhaltige Seite derselben röther gefärbt als die gegenüberliegende. Beim Durchsehen durch etwas dickere Schichten erscheinen die Färbungen gleichmässig roth.

Am sichersten erkennt man Lithium an der rothen Linie seines Spectrums (siehe die Spectraltafel).

Qualitative Trennung des Lithiums.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonats in reinem Wasser ist bei der Abscheidung der alkalischen Erden durch Ammoniumcarbonat darauf zu achten, dass die Lösung Chlorammonium enthält und dass das Auswaschen der gefällten Carbonate mit nicht zu wenig Wasser vorgenommen wird.

Ein Gemenge der Chloride von Kalium, Natrium und Lithium behandelt man mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether, welche nur das Chlorlithium in Lösung bringt. Den Verdampfungsrückstand prüft man weiter auf Lithium. Da beim Fällen der Carbonate der Erdalkalien durch Ammoniumcarbonat immerhin etwas Strontium oder Calcium in die chlorammoniumhaltige Lösung übergegangen sein kann, so können auch Spuren dieser Chloride sich in dem Alkohol-Aetherauszug befinden. Ehe man daher den Verdampfungsrückstand durch die Flammenfärbung auf Lithium prüft, löst man einen Theil desselben in wenig Wasser und prüft mit Schwefelsäure und Alkohol auf Strontium und Calcium. Dieselben müssten eventuell vor Anstellung der Flammenreaction abgeschieden werden, da sie ähnliche Färbungen geben wie die des Lithiums.

War das Gemenge der Chloride geglüht worden, so kann sich leicht, durch Einwirkung von Wasserdampf, Lithiumhydroxyd gebildet haben, welches Kohlensäure anziehen und in Alkohol unlösliches Lithiumcarbonat bilden würde. Man muss daher in diesem Falle, vor dem Behandeln mit Alkohol, das Salzgemisch mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzen.

Gewichtsanalytische Bestimmung und Trennung des Lithiums.

Die Bestimmung als Sulfat in reinen Lithiumlösungen gleicht in allen Punkten der des Kaliumsulfats. Ueberschüssige Schwefelsäure kann leicht durch gelindes Glühen, ohne Zusatz von Ammoniumcarbonat entfernt werden, weil sich kein saures Sulfat bildet.

Die Bestimmung des Lithiums als normales Phosphat, Li_3PO_4, dient auch zur Trennung von den anderen Alkalien, wobei diese aber nicht bestimmt werden können. Das Lithiumphosphat hat bei der Fällung die Zusammensetzung $2\,Li_3PO_4 + H_2O$; es löst sich bei mittlerer Temperatur in 2539 Thln. reinem und 3920 Thln. ammoniakalischem Wasser. Sein Krystallwasser entweicht bei 100^0 vollständig.

Man versetzt die Lösung der Chloride mit einer concentrirten Lösung von Natriumphosphat, macht die Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch (vgl. S. 861), verdampft zur Trockne, fügt zum Rückstand nur so viel Wasser, als erforderlich ist, um die löslichen Salze in gelinder Wärme zu lösen, und lässt, nach Zusatz eines gleichen Volumens Ammoniak, 12 Stunden in gelinder Wärme stehen. Nachdem man den Niederschlag abfiltrirt und mit einer Mischung aus gleichen Volumen Ammoniak und Wasser gewaschen hat, verdampft man das Filtrat und das erste Waschwasser zur Trockne und behandelt den Rückstand auf gleiche Weise. Das hierbei etwa noch erhaltene Lithiumphosphat wird abfiltrirt und ausgewaschen. Um sicher alles Lithium zu gewinnen, muss das Eindampfen der Waschwasser und die fernere Behandlung so oft fortgesetzt werden, bis der Rückstand sich in dem verdünnten Ammoniak klar löst. Die vereinigten Niederschläge, welche möglichst von den Filtern zu trennen sind, werden bis zum constanten Gewicht geglüht.

Falls die Menge des Chlorlithiums in dem Chloridgemisch sehr gering ist, versetzt man die möglichst concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol, wodurch Chlorkalium und Chlornatrium zum grössten Theil abgeschieden werden, so dass man beim späteren Auswaschen des Lithiumphosphats nicht zu viel Waschflüssigkeit gebraucht, um die löslichen Salze zu entfernen.

Die Abscheidung des Kaliums durch Platinchlorwasserstoff aus einem Gemenge von Chlorkalium und Chlorlithium ist nach Jenzsch[1] nicht genau, weil das Kalium-Platinchlorid stets Lithium-Platinchlorid enthält.

Zur Bestimmung des Natriums neben Lithium behandelt man das Gemenge der Chloride mit einer Mischung aus wasserfreiem Alkohol und Aether (1 : 1), welcher man einige Tropfen Salzsäure zusetzt, um Lithiumhydroxyd und Lithiumcarbonat (vergl. S. 862), welche

[1]) Pogg. Ann. 104, 102 (1858).

in Aether-Alkohol unlöslich sind, in Chlorid überzuführen. Den lithiumhaltigen Auszug verdampft man, behandelt den Rückstand nochmals mit Aether-Alkohol und führt das schliesslich erhaltene Chlorlithium in Sulfat über, welches gewogen wird. Indessen wird der Lithiumgehalt nach dieser Methode, an deren Stelle vorläufig noch keine bessere zu setzen ist, etwas zu hoch gefunden.

Sind Sulfate der Alkalien behufs Trennung in Chloride zu verwandeln, so darf hierzu Chlorbaryum nicht benutzt werden, weil das Baryumsulfat Lithiumsalze einschliesst, welche sich durch Auswaschen nicht entfernen lassen. Man versetzt die kochende Lösung der Sulfate mit einer kochenden Lösung von Bleiacetat in geringem Ueberschuss, vermischt die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem gleichen Volumen Alkohol, filtrirt vom Bleisulfat ab und entfernt aus dem Filtrate zuerst den Alkohol durch Erhitzen und dann das Blei durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Bleisulfid verdampft man, zur Umwandlung der Acetate in Chloride, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur Trockne.

Handelt es sich um die Bestimmung der drei Alkalien in einem Gemenge der Chloride, so fällt man das Kalium als Kalium-Platinchlorid (vergl. übrigens Jenzsch, S. 863). Das Filtrat wird verdampft und der Rückstand auf Zusatz von Oxalsäure geglüht (S. 841), wonach man durch Ausziehen mit Wasser die Chloride von Natrium und Lithium erhält. Die Lösung verdampft man auf Zusatz von Schwefelsäure und bestimmt das Gewicht der Sulfate. Danach wandelt man die Sulfate, wie vorhin angegeben, durch Bleiacetat in Acetate und diese in Chloride um, bestimmt das Lithium als Phosphat, rechnet letzteres auf Sulfat um und zieht die Menge des so gefundenen Lithiumsulfats von der Summe des Natrium- und Lithiumsulfats ab, um den Natriumgehalt zu ermitteln.

Cäsium und Rubidium.

Der qualitative Nachweis dieser Metalle wird ausschliesslich, wie ihre Entdeckung, auf spectroskopischem Wege geführt, und da dieselben in der Natur immer mit anderen Alkalien zusammen vorkommen, so wird mit dem Nachweis auch eine Trennung von den Alkalien und von einander verknüpft. Die Salze des Rubidiums und Cäsiums haben grosse Aehnlichkeit mit denen des Kaliums, sie färben die Flamme violett, werden durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt und geben mit Weinsäure schwer lösliche Hydrotartrate. Ihre Flammenspectren dagegen sind leicht von dem des Kaliums zu unterscheiden. Das Rubidium zeigt zwei sehr intensive Linien im Indigoblau und zwei weniger helle, aber charakteristische Linien im Roth, während das Cäsiumspectrum sich durch zwei sehr helle, blaue Linien auszeichnet; eine Linie im Orange ist weniger bemerkbar (siehe die Spectraltafel). Zur Beobachtung des Spectrums eignen sich die Chloride am besten.

Vom Kalium und unter einander unterscheiden sich Cäsium und Rubidium durch die verschiedene Löslichkeit der Chlorplatinverbindungen, der Hydrotartrate und der Alaune.

100 Thle. Wasser von 10° lösen 0,9 Thle. Kaliumplatinchlorid, 0,154 Thle. Rubidiumplatinchlorid und 0,05 Thle. Cäsiumplatinchlorid.

100 Thle. Wasser lösen:

bei 100°	bei 25°	
98 Thle.	9,7 Thle.	Cäsiumhydrotartrat,
11,8 „	1,18 „	Rubidiumhydrotartrat,
6,6 „	1,12 „	Kaliumhydrotartrat.

100 Thle. Wasser von 17° lösen 13,5 Thle. Kaliumalaun, 2,27 Thle. Rubidiumalaun und 0,619 Thle. Cäsiumalaun.

Zur qualitativen und quantitativen Trennung des Cäsiums und Rubidiums von Natrium und Lithium verwerthet man die Schwerlöslichkeit des Cäsium- und Rubidiumplatinchlorids in Wasser. Kaliumplatinchlorid fällt zum Theil mit aus und kann durch eine auf die verschiedene Löslichkeit gegründete Methode nicht quantitativ vom Cäsium und Rubidium getrennt werden, wie es denn überhaupt noch an einer genauen quantitativen Methode für diese Trennung fehlt.

Zur qualitativen Trennung des Cäsiums und Rubidiums von Kalium, oder richtiger zur Reindarstellung der Chloride der beiden

ersteren Metalle kann die Schwerlöslichkeit ihrer Platindoppelchloride benutzt werden. Man fällt die siedende, nicht zu concentrirte Lösung der drei Chloralkalien mit einer siedend heissen, verdünnten Lösung von Platinchlorwasserstoff. Der nach dem Erkalten gebildete Niederschlag, welcher fast das gesammte Cäsium und Rubidium mit sehr wenig Kalium enthält, wird durch schwaches Glühen reducirt, worauf man die Chloralkalien durch Kochen des Rückstandes mit Wasser auswäscht. Die so erhaltene Lösung wird verdünnt, in derselben Weise wie vorhin gefällt, heiss im Wasserbadtrichter filtrirt und der Krystallbrei mit heissem Wasser ausgewaschen. Wird die Reduction und Fällung in dieser Weise noch einmal wiederholt, so erhält man ein Gemenge von Chlorcäsium und -rubidium, welches das Kaliumspectrum nicht mehr zeigt.

Zur Trennung des Cäsiums vom Rubidium versetzt man die concentrirte Lösung der Chloride mit einer Lösung von Antimontrichlorid in starker Salzsäure, wobei sich Cäsium-Antimonchlorür, $SbCl_3, 6CsCl$, ausscheidet, welches man auf einem gehärteten Filter abfiltrirt. Nach dem Auswaschen mit starker Salzsäure löst man das Salz in verdünnter Salzsäure und fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff aus.

Auf diese Weise kann das Cäsium auch von Ammonium- und den anderen Alkalisalzen getrennt werden.

Eine ähnliche Methode beruht auf der Fällbarkeit des Cäsiums mit Zinntetrachlorid als Cäsium-Zinnchlorid, $SnCl_4, 2CsCl$, welche aber die Abwesenheit von Ammoniumsalzen voraussetzt. Man fällt die heisse concentrirte, mit viel starker Salzsäure versetzte Lösung der Chloride mit Zinntetrachlorid, filtrirt und wäscht wie vorhin aus. Den in kochendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelösten Niederschlag fällt man noch einmal mit concentrirter Salzsäure und verfährt im übrigen, auch zur Entfernung des Zinns, wie vorhin angegeben.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Metalle kann, wie die des Kaliums, als Chlorplatinverbindung geschehen. In Gemengen von Chlorcäsium und Chlorrubidium oder von Chlorkalium mit einem der beiden Chloride werden die Metalle am besten auf indirectem Wege, durch Bestimmung des Chlors, oder, nach der Umwandlung in Sulfate, durch Bestimmung der Schwefelsäure ermittelt.

Die Bestimmung der Alkalien in Silicaten, namentlich in solchen, welche durch Säuren nicht zersetzt werden, wird beim Artikel Kieselsäure beschrieben.

Ammonium.

Qualitativer Nachweis.

Kali-, Natronlauge oder Calciumhydroxyd (letzteres meist bei trockenen Substanzen benutzt) machen aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei, welches sich beim Erhitzen der Mischung am Geruch oder an den weissen Nebeln zu erkennen giebt, die es beim Zusammentreffen mit einem mit Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure befeuchteten Glasstabe bildet; letztere beiden Säuren müssen so verdünnt sein, dass sie nicht rauchen. Geröthetes Lackmuspapier zeigt Blaufärbung, mit Mercuronitrat befeuchtetes Papier Schwarzfärbung. Ueber die letztere Reaction vergl. S. 40.

Nessler's Reagens[1], d. i. eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Kaliumquecksilberjodid, dient zur Nachweisung von Spuren von Ammoniak (z. B. im Wasser). Dasselbe bildet in einer, freies Ammoniak oder Ammoniumsalz enthaltenden Flüssigkeit einen rothbraunen Niederschlag von Jodmercurammonium, $NHg_2J + H_2O$ (vergl. S. 40), oder, bei höchst geringen Mengen von Ammoniak, eine gelbe Färbung:

$$2(HgJ_2\,2KJ) + 3KOH + NH_3 = (NHg_2J + H_2O) + 7KJ + 2H_2O.$$

Alkalichloride sowie Alkalisalze mit Sauerstoffsäuren hindern die Reaction nicht, wohl aber Alkalicyanide und -sulfide. Alkalihydrocarbonate sind durch Kalilauge in normale Carbonate überzuführen. Alkalische Erden müssen vorher abgeschieden werden; zu dem Zwecke bereitet man eine Lösung, welche auf 2 Thle. Natriumcarbonat, 1 Thl. Natriumhydroxyd enthält, kocht dieselbe und lässt erkalten. Von dieser Lösung fügt man zu der in einem Stöpselcylinder befindlichen zu untersuchenden Flüssigkeit so viel, als eben nöthig ist, um die alkalischen Erden zu fällen, mischt und lässt im verschlossenen Cylinder absitzen. Die filtrirte Lösung wird mit Nessler's Reagens geprüft.

[1] Bereitung des Reagens. Man löst 2 g Jodkalium in 5 ccm Wasser und versetzt die erwärmte Lösung mit so viel Quecksilberjodid, dass ein Theil desselben ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 20 ccm Wasser, filtrirt und fügt zu je 20 ccm des Filtrates 30 ccm concentrirte Kalilauge.

Nach De Koninck[1]) entsteht in alkoholischen, Ammoniak enthaltenden Lösungen mit dem Reagens weder ein Niederschlag noch eine Färbung.

Platinchlorwasserstoff erzeugt mit Ammoniumsalzen, ähnlich wie mit Kaliumsalzen, einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak), in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Alkoholzusatz vermindert die Löslichkeit, Säuren befördern dieselbe. Beim Glühen des Niederschlages bleibt metallisches Platin zurück.

Weinsäure fällt nur concentrirte Lösungen von Ammoniumsalzen als Ammoniumhydrotartrat. Besser setzt man auch in diesem Falle, wie beim Kaliumnachweis, Ammoniumacetat hinzu oder benutzt Natriumhydrotartrat als Reagens. Die Kohle, welche beim Glühen des Niederschlages zurückbleibt, reagirt, mit Wasser befeuchtet, nicht alkalisch (Unterschied vom Kalium).

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in Ammoniumsalzen keinen Niederschlag (Unterschied vom Kalium); freies Ammoniak scheidet Kieselsäure aus:

$$H_2SiFl_6 + 6\,NH_3 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 6\,NH_4Fl.$$

Natriumkobaltnitrit (s. S. 810) erzeugt einen gelben Niederschlag von Ammoniumkobaltnitrit (ähnlich dem entsprechenden Kaliumniederschlag).

Der qualitative Nachweis in Ammoniumsalzen geschieht, wie oben angegeben, durch Austreiben des Ammoniaks mit Alkalilaugen oder Calciumhydroxyd. Spuren von Ammoniak werden im Destillat mit Hülfe der angegebenen Reagentien gefunden.

Wie Substanzen zu behandeln sind, welche neben Ammoniumsalzen stickstoffhaltige, durch Zersetzung Ammoniak entwickelnde Körper enthalten, siehe S. 870.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Ammoniaks.

Dieselbe geschieht am besten durch Abscheidung des Ammoniums als Ammoniumplatinchlorid und wird genau so ausgeführt, wie die entsprechende Kaliumbestimmung (S. 841). Eine Lösung von freiem Ammoniak wird vorher durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure, welche so zugefügt werden muss, dass keine Erwärmung eintritt, gesättigt. Ist die Chlorammoniumlösung verdünnt, so concentrirt man dieselbe nach vorherigem Zusatz des Platinchlorwasserstoffs, weil sonst, durch Dissociation des Chlorammoniums, Verlust an Ammoniak stattfinden kann. Aus diesem Grunde ist auch die Bestimmung des Ammoniaks als Chlorammonium, durch Verdampfen der Lösung und Wägen des bei 100° getrockneten Salzes, nicht genau.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 188 (1893).

Der gewogene Platinsalmiak kann zur Controle durch vorsichtiges Glühen (damit mit den entweichenden Salmiakdämpfen kein Platinsalmiak fortgeführt wird) in metallisches Platin übergeführt werden. Letztere Bestimmungsweise ist, wenn nur sehr kleine Mengen von Ammoniumplatinchlorid erhalten werden, der Wägung auf dem Filter vorzuziehen. Man wickelt den Niederschlag einfach in das Filter ein, verkohlt letzteres zuerst bei aufgelegtem Tiegeldeckel und beendigt das Glühen bei geöffnetem Tiegel. Das Glühen des Niederschlages ist

Fig. 74.

auch erforderlich, wenn derselbe aus bromidhaltiger Lösung gefällt wurde, weil in diesem Falle neben Ammoniumplatinchlorid auch -bromid vorhanden sein kann und aus dem Gewicht des getrockneten Niederschlages sich somit der Ammoniumgehalt nicht berechnen lässt.

Die directe Fällung als Chlorplatinverbindung ist nur bei denjenigen Ammoniumsalzen möglich, deren Säuren in Alkohol löslich sind und beim Abdampfen mit Salzsäure nicht zersetzend auf das Chlorammonium einwirken. So würde z. B. Ammoniumnitrat beim Verdampfen mit Salzsäure Chlor entwickeln, welches Chlorammonium unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt. In solchen Fällen muss das Ammoniak abdestillirt werden, zu welchem Zwecke man sich der in Fig. 74 oder 75 dargestellten Apparate bedienen kann. Der Apparat Fig. 74 hat den Vortheil, dass sich die einzelnen Theile vorkommendenfalls leichter ersetzen lassen. Indem man den ausgezogenen Theil des Retortenhalses weit genug in den Kühler vordringen lässt, vermeidet man, dass das ammoniakalische Destillat mit Kautschuk oder Kork in Berührung kommt, wodurch Verluste entstehen könnten. Die mit nicht zu engem Tubus und eingeschliffenem Glasstopfen versehene Retorte enthält mässig verdünnte Kali- oder Natronlauge, oder

Kalkmilch, oder in Wasser aufgeschlämmte Magnesia. Letztere wird nur benutzt, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe zugegen sind, die beim Kochen mit Alkalien oder Kalk Ammoniak entwickeln können. Man füllt die Vorlagen mit einer zur Bindung des Ammoniaks mehr als hinreichenden Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bringt die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz sammt dem Röhrchen

Fig. 75.

C A B

durch den Tubus in die Retorte und destillirt, bis alles Ammoniak in die Säure übergetrieben ist. Dieses ist der Fall, wenn ein in den Tubus der Retorte eingeklemmtes Stück rothes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Im Inhalt der Vorlage wird das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid, wie beschrieben, gefällt.

Der von De Koninck benutzte Apparat nimmt weniger Raum ein, erfordert aber, um die Berührung der ammoniakalischen Dämpfe mit Kautschuk zu vermeiden, einen mit eingeschliffenem Aufsatz versehenen Kolben *A*. Dieser als Destillationsgefäss dienende, etwa 300 ccm fassende Kolben wird mit Wasser und der zu zersetzenden Substanz beschickt. Der kleinere Kolben *B* enthält die zur Zersetzung dienenden Basen in Lösung oder in Suspension, welche durch Einblasen in das seitliche Rohr, bei geöffnetem Quetschhahn *C*, in den Kolben *A* gedrückt werden. Von der vollständigen Austreibung des Ammoniaks überzeugt man sich, indem man die Vorlage vom Kühler

ablöst und einige aufgefangene Tropfen des Destillats mit Nessler's Reagens prüft.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Ammoniaks beschickt man die Vorlagen der Apparate, Fig. 74 oder Fig. 75, mit einer gemessenen Menge Normalsäure, welche mehr als hinreichend ist, um das Ammoniak zu binden, und titrirt den Säureüberschuss mit Normalnatronlauge, unter Zusatz von Lackmustinctur, zurück.

Die quantitative Trennung des Ammoniaks von den Metallen wird gewöhnlich in einer besonderen Probe der Substanz durch die vorhin beschriebene Destillationsmethode bewirkt. Handelt es sich um die Bestimmung von Kalium und Natrium neben Ammoniak, so entfernt man aus einer besonders abgewogenen Probe die Ammoniumsalze durch gelindes Glühen und trennt die Alkalien in dem Rückstande.

Das Glühen kann zur Trennung und gleichzeitigen Bestimmung des Ammoniaks neben Kalium und Natrium dienen, wenn das Salzgemisch nur aus Chloriden oder Sulfaten besteht. Man bestimmt in diesem Falle zuerst das Gesammtgewicht des bei 100^0 getrockneten Gemenges, verjagt das Ammoniumsalz durch gelindes Glühen und wägt den Rest, wonach sich das Ammoniak aus der Differenz berechnen lässt.

Sulfate müssen zur Vermeidung von Decrepitation sehr vorsichtig erhitzt und schliesslich auf Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht werden, um die Hydrosulfate, welche sich durch Zurückhalten eines Theiles der Schwefelsäure des Ammoniumsulfats gebildet haben, in normale Sulfate zu verwandeln.

Specielle Methoden.

Technische Untersuchung des flüssigen Ammoniaks.

Diese Untersuchung beschränkt sich auf die Gewichtsbestimmung des nach dem Verdunsten des Ammoniaks bleibenden Rückstandes. Die Natur dieses Rückstandes ist, je nach der Herkunft des Productes und selbst bei Producten derselben Fabrik, eine sehr wechselnde. So fanden Lange und Hertz[1]) im Rückstande aus deutschen Producten hauptsächlich Wasser, Pyridine, Acetonitril, Aethylalkohol und wenig Maschinenöl; Ammoniumcarbonat, Benzol und Naphtalin sind gelegentlich darin enthalten. Für das amerikanische

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 224.

Ammoniak giebt Strombeck[1]) als Verunreinigungen an: Methylalkohol, Aceton, Aethyl- und Isopropylalkohol, Ammoniumcarbonat, -sulfat, -chlorid und -sulfid. Es mag hier schon darauf aufmerksam gemacht werden, dass der Wassergehalt niemals ein erheblicher ist und dass die entgegengesetzte Meinung auf unrichtigen Untersuchungen beruht. Die gesammten Verunreinigungen des käuflichen Ammoniaks sollen nicht über 1 Proc. betragen, können aber bis auf 2 Proc. steigen und sich beim Gebrauche des Ammoniaks in den Eismaschinen noch vermehren und alsdann zu Betriebsstörungen Veranlassung geben, weshalb auch eine schnelle Controle des im Gebrauch befindlichen Ammoniaks wünschenswerth ist.

Es sind nun zwei Untersuchungsmethoden vorgeschlagen worden, welche sich in der Hauptsache dadurch unterscheiden, dass bei der ersten eine in geschlossenem Gefäss genau gewogene Menge flüssiges Ammoniak freiwillig verdunsten gelassen wird, wobei die bei der freiwilligen Verdunstung, sowie beim nachherigen schwachen Erhitzen des Rückstandes entweichenden Gase in tarirten Absorptionsröhren aufgefangen werden, so dass sich die Verunreinigungen aus der Summe der Gewichtszunahmen der Absorptionsröhren und des Wägegefässes ergeben; während bei der anderen Methode die abzuwägende Menge Ammoniak einfach in ein offenes Gefäss fliesst, welches vorher sammt seinem mit Absorptionsrohr versehenen Stopfen gewogen, und welches, nachdem das Ammoniak freiwillig und zuletzt unter geringer Temperaturerhöhung verdunstet ist, sammt dem Aufsatz zurückgewogen wird. Da ein abschliessendes Urtheil über den Werth der beiden Verfahren noch nicht vorliegt, so sollen beide beschrieben werden.

Bunte und Eitner[2]) benutzen als Wägegefäss eine durch zwei Hähne verschliessbare ca. 75 ccm fassende Pipette *P* aus starkem Glas, deren Eintrittsrohr mit einem glatt abgeschliffenen Glaswulst versehen ist. Dieser Glaswulst dient dazu, die Pipette mittelst der Schraubenzwinge, unter Vorlegung einer durchlochten Lederscheibe, an den Flansch eines Messingrohres zu befestigen, welch letzteres an die Austrittsöffnung der Stahlflasche geschraubt ist. Um die vorher auf der Analysenwage tarirte Pipette mit Ammoniak zu

Fig. 76.

[1]) Journ. of the Franklin Inst. 134, 58, 165 (1892). — [2]) Journ. f. Gasbel. 40, 174 (1897).

füllen, bringt man die Stahlflasche *B* in die Fig. 76 gezeichnete Stellung mit dem Ventil nach unten, öffnet beide Hähne und lässt etwas Ammoniak aus der Bombe durchströmen, um die Luft auszutreiben. Hierauf schliesst man den äusseren Hahn und lässt flüssiges Ammoniak in die Pipette drücken, bis dieselbe etwa zu zwei Dritteln gefüllt ist. Man schliesst alsdann das Ventil an der Bombe und den zweiten Hahn der Pipette und nimmt dieselbe ab. Durch Wägen auf einer Tarirwage erfährt man das Gewicht der zu untersuchenden Probe.

Danach stellt man die Pipette aufrecht in einen Cylinder, verbindet das obere Rohr mit drei hinter einander geschalteten, mit festem Aetzkali gefüllten, gewogenen Trockenröhren, öffnet den oberen Glashahn und lässt, behufs Regulirung der Geschwindigkeit des Gasstromes, letzteren unter Quecksilber austreten. Nach vier bis sechs Stunden ist die Gasentwickelung beendet, die auf der Pipette entstandene Eiskruste ist verschwunden und in der Pipette bleiben einige Tropfen einer braunen Flüssigkeit. Dieselben bestehen aus den oben erwähnten, durch theerige Bestandtheile gefärbten organischen Stoffen und aus Wasser, welches noch mit Ammoniak gesättigt ist.

Zum Austreiben dieses Ammoniaks legt man die Pipette horizontal in ein Luftbad, verbindet das verdickte Ende wieder mit dem Trockenapparat und saugt, während man die Temperatur auf 70^0 bis 80^0 bringt, einige Zeit einen getrockneten Luftstrom durch den Apparat. Die flüchtigen organischen Substanzen und das Wasser werden absorbirt und in der Pipette verbleibt eine Spur brauner organischer Substanz, deren Menge meist äusserst gering ist. Man bestimmt das Gewicht dieser höher siedenden organischen Substanzen durch Zurückwägen der Pipette, während die Gewichtszunahme der Kaliröhren den Gehalt an flüchtigen alkoholartigen Stoffen und Wasser angiebt.

Die Methode, bei welcher die zu untersuchende Ammoniakprobe in einem offenen Gefässe abgefüllt und gewogen wird, führen Lange und Hertz[1]) in folgender Weise aus. Die Stahlflasche wird horizontal gelegt und an die Ausströmöffnung ein offenes Stahlröhrchen geschraubt. Ein Erlenmeyer-Kolben, dessen Stopfen mit einem Kaliröhrchen und einem rechtwinklig gebogenen, vorläufig verschlossenen Glasrohr versehen ist, wird auf der Analysenwage genau tarirt. In diesen offenen Kolben lässt man nun 20 bis 50 g Ammoniak einfliessen, wobei eine grosse Menge Ammoniak verdunsten muss, um das im Kolben Zurückbleibende auf die Temperatur von — 38^0 abzukühlen, welche dasselbe für sein Bestehen bei gewöhnlichem Luftdruck nöthig hat. Ist die gewünschte Menge eingeflossen, so setzt man den Stopfen auf den Kolben und bestimmt so rasch wie möglich das Gewicht des Ganzen auf einer gewöhnlichen Tarirwage. Man lässt alsdann das Ammoniak bei Zimmertemperatur durch das Kalirohr hindurch ver-

[1]) Loc. cit. S. 225.

dunsten, was zwei bis drei Stunden in Anspruch nimmt und durch gelegentliches Umschütteln etwas beschleunigt werden kann. Der Rückstand, der je nach seiner Zusammensetzung grössere oder geringere Mengen Ammoniak gelöst enthält, wird auf höchstens 40⁰ erwärmt, während man durch das nun geöffnete rechtwinklige Glasrohr im Stopfen trockene Luft durch den Kolben treibt (durch Saugen am Kalirohr). Nachdem man beide Röhren verschlossen hat, bestimmt man die Gewichtszunahme des Apparates wieder auf der Analysenwage.

Die gegen diese Methode zu machenden Einwände haben Lange und Hertz sich selbst gemacht und geprüft. Sie haben zunächst festgestellt, dass die auf die beschriebene Weise entnommene Probe insofern eine Durchschnittsprobe darstellt, als keinerlei Schichtung im Inhalt der Bombe besteht; denn es wurden übereinstimmende Resultate erhalten, wenn man der Bombe in verschiedener Lage Proben entnahm, und es wurden ferner künstliche Mischungen von flüssigem Ammoniak mit den gewöhnlichen Verunreinigungen hergestellt und gefunden, dass dieselben alle homogene Flüssigkeiten bilden.

Zwei andere Fehlerquellen, welche darin bestehen, dass 1. die beim Abfüllen der Probe verdunstende Ammoniakmenge einen Theil ihrer Verunreinigungen an die flüssig bleibende Probe überträgt, und dass 2. beim langsamen Verdunsten der Probe selbst ein Theil der flüchtigen Verunreinigungen mit dem Gasstrom fortgeführt und nicht in den Trockenröhren absorbirt wird, wirken in entgegengesetzter Richtung, so dass die daraus entstehenden Fehler sich unter günstigen Umständen ausgleichen können (vergl. unten Lange und Heffter).

Fig. 77.

Urban hat die Methode von Bunte und Eitner (S. 872) dadurch vereinfacht, dass er die Probe und den Rückstand durch Volummessung, anstatt durch Wägung bestimmt. Zu diesem Zwecke ist die Pipette in Cubikcentimeter und die zwischen dem Pipettenkörper und dem unteren Hahn befindliche Röhre in $^{1}/_{20}$ ccm eingetheilt (Fig. 77).

Die Füllung geschieht wie S. 872 beschrieben, das Volumen wird abgelesen und das Ammoniak langsam, ohne es durch Trockenröhren zu leiten, verdunsten gelassen. Der im verengten Theil der Pipette hinterbleibende Rückstand wird noch einige Zeit auf 30⁰ erwärmt, um das darin gelöst gebliebene Ammoniak auszutreiben, und alsdann gemessen.

Die von Urban zur Berechnung auf Gewichtsprocente nöthigen specifischen Gewichte sind für das flüssige Ammoniak 0,617 und für den Rückstand 0,8. Letztere Zahl hängt aber besonders von dem Wassergehalte des Rückstandes ab und kann unter

Umständen 0,9 betragen. Bei stark wasserhaltigem Rückstande kann derselbe auch Ammoniak zurückhalten.

Lange und Heffter[1]) haben die drei beschriebenen Methoden einer kritischen Prüfung unterzogen und kommen, wie von vornherein bemerkt werden mag, zu dem Schluss, dass keine derselben für genaue und einwandsfreie Bestimmungen zu gebrauchen ist.

Was zunächst die Methode von Bunte-Eitner betrifft, so hat dieselbe den Vorzug, dass die in einem geschlossenen Gefässe unter Druck abgelassene Probe dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Ammoniak in der Bombe, ein Vorzug, den die Urban'sche Methode mit ihr gemein hat. Bei dem Lange-Hertz'schen Verfahren dagegen wird, wie schon S. 874 erwähnt, eine Probe erhalten, welche mehr Verunreinigungen enthält als das Ammoniak in der Bombe. Das Bunte-Eitner'sche Verfahren liefert, trotz seiner complicirten Apparatur, keine genauen Resultate, weil, wie Lange und Heffter nachgewiesen haben, die meisten der leicht flüchtigen Verunreinigungen nicht in den Absorptionsröhren zurückgehalten werden. Die Vereinfachung, welche Urban der Methode gegeben hat, ist daher wegen der bequemeren Operation berechtigt. Jedoch leiden beide Verfahren an der Unbequemlichkeit, welche die Entnahme der Probe in der Hahnpipette mit sich führt, und welche nicht durch die Möglichkeit, genauere Resultate zu erzielen, compensirt wird.

Da nun keine der drei Methoden einwandsfrei zu nennen ist, insofern, aus den angegebenen Gründen, die Methode von Bunte-Eitner-Urban zu niedrige und die von Lange-Hertz zu hohe Resultate liefert, so empfehlen die Kritiker, bis zum Auffinden einer genauen Methode, die bequemere Methode von Lange und Hertz.

Analyse der Abwässer der Ammoniaksodafabriken
nach Jurisch[2]).

Diese Wässer, welche von der Destillation von Ammoniumsalzen mit Kalkmilch stammen, enthalten hauptsächlich Chlorcalcium und Chlornatrium, neben Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat und wenig freiem Ammoniak. Bei schlecht geleiteter Destillation kann das Calciumhydroxyd fehlen und an dessen Stelle Chlorammonium vorhanden sein.

Die Analyse beruht auf folgenden titrimetrischen Bestimmungen und Rechnungen.

A. Titrirt man 25 ccm der Flüssigkeit mit Normalsalzsäure (1 ccm = 0,0365 g HCl), so ist die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure der Ausdruck für alles vorhandene $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ und

[1]) Chem. Ind. 21, 2 (1898). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 273.

NH_3. — Die Titrirung muss, zur Lösung des Calciumcarbonats, gegen Ende unter Erwärmen geschehen; als Indicator dient Lackmustinctur. Die auf 100 ccm der Probe berechnete Menge Säure sei *A*.

B. Man versetzt 100 ccm der Probe mit kaltem Wasser und etwa 35 g Chlorammonium, schüttelt im verschlossenen Mischcylinder, verdünnt mit kaltem Wasser auf 1 Liter, mischt gut durch und filtrirt 500 ccm ab.

Diese Lösung enthält an titrirbarer Substanz das ursprünglich vorhandene Ammoniak sowie eine neue Menge Ammoniak, welche aus der Einwirkung des Salmiaks auf das Calciumhydroxyd entstanden und daher letzterem äquivalent ist. Bezeichnet man die verbrauchte, auf 100 ccm Probe berechnete Menge Säure mit *B*, so drückt die Differenz $(A - B)$ die Menge des $CaCO_3$ aus.

C. Das Filtrat von der in B. bereiteten Mischung enthält an Calciumsalz das ursprünglich vorhandene Chlorcalcium, sowie eine neue Menge dieses Salzes, welche aus der Einwirkung des zugefügten Salmiaks auf das Calciumhydroxyd gebildet wurde und letzterem äquivalent ist.

Zur Bestimmung des gesammten $CaCl_2$ fällt man 100 ccm des Filtrates heiss mit Ammoniumcarbonat, verjagt das Ammoniak und titrirt das abfiltrirte Calciumcarbonat mit Normalsalzsäure. Die auf 100 ccm der ursprünglichen Probe berechnete Menge Säure sei *C*.

D. Zur Bestimmung des Ammoniaks destillirt man 100 ccm der Probe mit Natronlauge, fängt das Ammoniak in ca. 10 ccm Normalsäure auf und titrirt den Ueberschuss der Säure zurück. Das verbrauchte Volumen Normalsäure, welches mit *D* bezeichnet wird, giebt also die Menge des vorhandenen Ammoniaks an.

Da *B* der Ausdruck für das ursprünglich vorhandene Ammoniak plus dem $Ca(OH)_2$ ist, so drückt $(B - D)$ das vorhandene $Ca(OH)_2$ aus.

Da *C* der Ausdruck für $CaCl_2 + Ca(OH)_2$ war, so drückt die Differenz $C - B + D$ die Menge des ursprünglich vorhandenen $CaCl_2$ aus.

E. Es bleibt noch die Bestimmung des Chlornatriums übrig. Man verdünnt 10 ccm der Probe auf 100 ccm, nimmt hiervon 10 ccm und titrirt darin die Gesammtmenge an Chlor $(NaCl + CaCl_2)$ mit Zehntel-Normalsilberlösung (1 ccm = 0,00585 g NaCl) und Kaliumchromat.

Das verbrauchte Volumen Silberlösung, auf 100 ccm der Probe berechnet, sei *E*.

$E . 0{,}00585$ würde also die Gesammtmenge des NaCl und $CaCl_2$ in Gramm NaCl ausdrücken.

Es war vorher $C - B + D$ als der Ausdruck für das vorhandene $CaCl_2$ gefunden worden, aber mit Normallösung bestimmt. Mit Zehntel-Normallösung bestimmt, würde die Zahl $10\,(C - B + D)$ sein.

Zieht man diesen Werth von E ab und multiplicirt mit dem Chlornatriumtiter, so drückt $E - 10(C - B + D)$ die Menge des vorhandenen Chlornatriums aus.

Um die übrigen, sämmtlich im System bestimmten Zahlen in Gramm des ermittelten Körpers auszudrücken, hat man dieselben nur mit dem betreffenden Titer des Körpers zu multipliciren.

Hiernach enthalten 100 ccm der Abwässerprobe in Gramm:

$$
\begin{array}{lll}
Ca(OH)_2 & = \ldots\ldots (B - D) . 0{,}037 & \text{g} \\
CaCO_3 & = \ldots\ldots (A - B) . 0{,}050 & " \\
NH_3 & = \ldots\ldots\ldots D . 0{,}017 & " \\
CaCl_2 & = \ldots (C - B + D) . 0{,}0555 & " \\
NaCl & = [E - 10(C - B + D)] . 0{,}00585 & "
\end{array}
$$

In ähnlicher Weise würde eine Probe zu untersuchen sein, welche, wie eingangs erwähnt, kein Calciumhydroxyd, dafür aber wahrscheinlich noch unzersetztes Chlorammonium enthält. In diesem Falle giebt die Probe B nur das freie Ammoniak an.

Bei der unter D vorzunehmenden Destillation legt man alsdann eine grössere Menge Normalsäure, ca. 30 ccm vor und erhält durch Zurücktitriren derselben die Menge von Ammoniak und Chlorammonium.

Ferner giebt in diesem Falle E die Gesammtchlormenge des Chlorcalciums, Chlornatriums und Chlorammoniums durch den Chlornatriumtiter ausgedrückt an.

100 ccm der Probe enthalten dann:

$$
\begin{array}{lll}
CaCO_3 & = \ldots\ldots (A - B) . 0{,}050 & \text{g} \\
NH_3 & = \ldots\ldots\ldots B . 0{,}017 & " \\
NH_4Cl & = \ldots\ldots (D - B) . 0{,}0535 & " \\
CaCl_2 & = \ldots\ldots\ldots C . 0{,}0555 & " \\
NaCl & = \left(\frac{E}{10} - C - D + B\right) . 0{,}0585 & "
\end{array}
$$

Maassanalytische Bestimmung der Alkalien.

a) Bestimmung der kaustischen Alkalien (Alkalihydroxyde). Allgemeines. Die Bestimmung beruht darauf, dass eine gewogene Menge des Alkalihydroxyds durch eine Säure von bekanntem Gehalte neutralisirt und der Sättigungspunkt durch die Farbenveränderung eines zur Alkalilösung gefügten Indicators erkannt wird. Je nachdem man Salzsäure oder Schwefelsäure zum Titriren benutzt, ergiebt sich aus den Gleichungen:

$$\underset{40}{NaOH} + \underset{36{,}5}{HCl} = NaCl + H_2O \quad \ldots\ldots (1)$$

$$\underset{80}{2\,NaOH} + \underset{98}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + 2\,H_2O \quad \ldots (2)$$

dass (in abgerundeten Zahlen) 36 g HCl, 40 g NaOH, oder dass 98 g H_2SO_4, 80 g NaOH entprechen.

Man muss daher vor Allem den Gehalt eines Liters der Säure an HCl, bezw. an H_2SO_4 kennen. Man könnte nun z. B. 1 Liter einer beliebig verdünnten Salzsäure herstellen, in einem gemessenen Volumen derselben, durch Fällung als Chlorsilber, den Gehalt an HCl ermitteln, und ausrechnen, wie viel Gramm HCl im Liter der Säure enthalten sind. Die Benutzung dieser Säure würde nach jeder Titrirung folgende Rechnung nöthig machen.

Gesetzt, die Säure enthielte m g HCl im Liter, und es wären von derselben bei einer Titrirung n ccm verbraucht worden, so enthielte die titrirte Aetznatronlösung, nach der Proportion:

$$\overset{HCl}{36{,}5} : \overset{NaOH}{40} = 0{,}001 \,.\, m \,.\, n : x,$$

$$x = \frac{0{,}001 \,.\, m \,.\, n \,.\, 40}{36{,}5} \text{ g NaOH}.$$

Die letztere Formel zeigt sofort, dass man die Rechnung bedeutend abkürzen kann, wenn man $m = 36{,}5$ macht, d. h. wenn man die Säure so mit Wasser verdünnt, oder durch Zusatz von stärkerer Säure so verstärkt, dass ein Liter derselben genau 36,5 g HCl enthält. In diesem Falle wäre der Aetznatrongehalt ausgedrückt durch die Formel:

$$x = 0{,}001 \,.\, n \,.\, 40 \text{ g NaOH}.$$

Eine Salzsäure von dieser Stärke, welche also das Aequivalent Chlorwasserstoff, in Grammen ausgedrückt, im Liter enthält, nennt man Normalsalzsäure.

1 Liter dieser Normalsäure entspricht demnach, wie aus vorstehender Formel ersichtlich ist, wenn man $n = 1000$ macht, 40 g NaOH, d. h. dem Aequivalent Aetznatron in Grammen augedrückt.

Benutzt man eine andere Säure, z. B. Schwefelsäure, so muss dieselbe, damit 1 Liter Säure ebenfalls 40 g NaOH entspricht, $\frac{98}{2}$ oder 49 g H_2SO_4 im Liter enthalten, wie sich mit Hülfe der Gleichung (2) und derselben Rechnung leicht ergiebt. Es wäre dieses die Normalschwefelsäure. Bei der Anwendung dieser Normalsäuren auf die Titrirung anderer Alkalien, z. B. des Kaliumhydroxyds, entspricht 1 Liter Säure, 56 g KOH, was unmittelbar aus den Gleichungen (1) und (2) folgt, wenn man in denselben NaOH durch KOH ersetzt.

Ferner braucht man in die Gleichungen (1) und (2) nur die Formeln der Carbonate der Alkalien einzusetzen, um zu wissen, welchem Gewicht Carbonat 1 Liter der Normalsäure entspricht, z. B.:

$$\underset{106}{Na_2CO_3} + \underset{2\,.\,36{,}5}{2\,HCl} = 2\,NaCl + H_2O + CO_2,$$

$$\underset{106}{Na_2CO_3} + \underset{98}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2,$$

woraus folgt, dass 1 Liter Normalsalzsäure oder Normalschwefelsäure $\frac{106}{2}$ oder 53 g Na_2CO_3 entspricht.

In vorstehenden Ausführungen wurde nur der Fall betrachtet, dass man mit Hülfe der Formel $x = 0{,}001 . n . 40$ g NaOH, bezw. $x = 0{,}001 . n . 53$ g Na_2CO_3 das absolute Gewicht des in der Lösung befindlichen Natriumhydroxyds, bezw. des Carbonats ermitteln will.

Es bleibt daher zur Berechnung des Procentgehaltes der in Lösung gebrachten Substanz an Hydroxyd bezw. Carbonat noch folgende Rechnung zu machen.

Gesetzt, man hätte p g Substanz abgewogen, aufgelöst und mit Normalsäure titrirt, von welch letzterer n ccm verbraucht wurden; alsdann ergiebt sich der Procentgehalt, z. B. an Aetznatron, durch die Proportion $p : 0{,}001 . n . 40 = 100$: Proc., woraus

$$\text{Proc.} = \frac{0{,}1 . n . 40}{p} = \frac{4n}{p}.$$

Diese Rechnung kann aber ebenfalls vermieden werden, wenn man die Einwage $p = 4$ g macht, wodurch der Procentgehalt

$$\text{Proc.} = \frac{4n}{4} = n$$

wird, d. h. es entspricht jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Normalsäure 1 Proc. NaOH.

Dieselbe Vereinfachung ergiebt sich, wenn man zur Titrirung von Natriumcarbonat 5,3 g, zur Titrirung von Kaliumhydroxyd 5,6 g oder zur Titrirung von Kaliumcarbonat 6,9 g einwägt.

Der Vorzug der Verwendung von Normalsäuren beruht also erstens darin, dass man den Procentgehalt der Substanz sofort aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure erfährt, wenn man als Einwage den zehnten Theil des Aequivalentgewichtes in Grammen der zu titrirenden Substanz nimmt, und zweitens darin, dass man, je nach den Umständen, die eine oder die andere Säure mit Umgehung aller Rechnung verwenden kann.

In der Fabrikpraxis, wo es sich in den meisten Fällen um die Titrirung eines speciellen Alkalis, z. B. des Natrons, handelt, hat die Säure häufig, anstatt der Zusammensetzung der Normalsäure, eine empirische Stärke. Da es aber immer von Wichtigkeit ist, die Rechnung zu vermeiden, so giebt man der Säure eine solche Stärke, dass, bei einer stets gleichen Einwage, der Procentgehalt der untersuchten Substanz, z. B. an Natriumcarbonat, sich direct aus den verbrauchten Cubikcentimetern Säure ergiebt.

Hierdurch ist zugleich die Art und Weise der Titerstellung der Säure gegeben. Wägt man z. B. 5 g chemisch reines Natriumcarbonat ab und richtet die Stärke der Säure so ein, dass zur Neutralisirung

der 5 g des Salzes genau 100 ccm Säure verbraucht werden, so entspricht jeder Cubikcentimeter Säure, 1 Proc. Natriumcarbonat, wenn man jedesmal 5 g der zu titrirenden Soda einwägt. Denn 1 ccm Säure entspricht $\frac{5}{100}$ g Na_2CO_3, n ccm entsprechen $\frac{5n}{100}$ g Na_2CO_3, und wenn 5 g einer Soda eingewogen wurden, so ergiebt sich der Procentgehalt derselben aus der Proportion:

$$5 : \frac{5n}{100} = 100 : \text{Proc.}; \text{ also Proc.} = n.$$

Um aber bei der Titrirung nicht zwei Bürettenfüllungen, welche gewöhnlich 50 ccm betragen, nöthig zu haben, wägt man entweder direct 2,5 g der zu titrirenden Substanz ab, oder man löst eine grössere Menge zu einem bestimmten Volumen und titrirt einen aliquoten Theil der Lösung, welcher 2,5 g Substanz enthält, und hat alsdann die verbrauchten Cubikcentimeter Säure nur zu verdoppeln, um den Procentgehalt zu erhalten, wie aus der Umänderung der vorstehenden Proportion folgt:

$$2{,}5 : \frac{5n}{100} = 100 : \text{Proc}; \text{ woraus Proc.} = 2n.$$

Eine empirische Säure von ganz beliebiger Stärke anzuwenden, wäre nur in den Fällen zweckmässig, bei denen es sich um wenige Titrirungen handelt, wo also die Herstellung einer Säure von bestimmtem Gehalte mehr Zeit in Anspruch nehmen würde, als die Rechnungen.

b) Bereitung der titrirten Säure. Aus dem Angeführten geht hervor, dass das erste Erforderniss zur Einstellung der Säure ein chemisch reines Natriumcarbonat ist, welches in der Technik fast ausschliesslich als Ursubstanz verwendet wird.

Zur Prüfung des Salzes löst man wenigtens 5 g desselben in Wasser, wobei eine vollkommen klare, farblose Lösung, ohne den mindesten unlöslichen Rückstand, entstehen soll. Zur Untersuchung auf Chlor- und Schwefelsäuregehalt übersättigt man die Lösung mit reiner Salpetersäure und versetzt einen Theil der sauren Lösung mit etwas Silbernitrat, einen anderen mit Chlorbaryum. Eine nach einiger Zeit sich bildende unbedeutende Opalescenz zeigt Verunreinigungen an, welche bei der Verwendung nicht in betracht kommen. Auf keinen Fall aber darf man sich ohne Prüfung auf „garantirt“ reine Substanz verlassen.

Ist man genöthigt, sich das reine Natriumcarbonat selbst herzustellen, so geht man von dem im Handel in sehr reinem Zustande vorkommenden Natriumhydrocarbonat (Bicarbonat) aus und verfährt nach Reinitzer[1]) in folgender Weise.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 551.

Zeigt eine gelöste Probe von 10 bis 15 g des Salzes keinen unlöslichen Rückstand, so kann man eine grössere Menge des Salzes durch Waschen auf dem Trichter mit kleinen Mengen destillirten Wassers leicht von Spuren von Chlornatrium oder von Sulfat befreien und, wie weiter unten beschrieben, in Carbonat überführen. Hinterlässt das Präparat einen unlöslichen Rückstand, so erwärmt man etwa 250 ccm destillirtes Wasser in einem hohen Jenaer Becherglase auf 80° und trägt unter beständigem Umrühren das Hydrocarbonat in kleinen Mengen ein, so lange noch Lösung bei der angegebenen Temperatur erfolgt. Es entweicht hierbei etwa ein Drittel der gesammten Kohlensäure, so dass man schliesslich eine Lösung erhält, welche auf 1 Mol. Natriumcarbonat, 1 Mol. Natriumhydrocarbonat enthält [1]).

Sobald neu eingetragene Mengen Hydrocarbonat durch Umrühren nicht mehr in Lösung zu bringen sind, filtrirt man durch ein in einem Warmwassertrichter befindliches Faltenfilter in einen Kolben und kühlt das Filtrat unter einem Wasserstrahle auf 10 bis 15° ab, wobei sich eine reichliche Menge eines grobkrystallinischen Salzes abscheidet, welches ein Gemenge von Hydrocarbonat mit künstlicher Trona ($Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2\,H_2O$) ist.

Man bringt das Krystallpulver in einen Glastrichter, welcher bloss mit dem Platinconus (ohne Filter) versehen ist, und saugt die Mutterlauge so viel wie möglich ab. Zuletzt wäscht man wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, die man auf einmal aufgiesst, damit die ganze Masse durchfeuchtet wird, und danach jedesmal vollständig absaugt.

Das gewaschene Salz zersetzt man in einer Platinschale durch Erhitzen derselben auf bei Tage kaum sichtbare Rothgluth, zerreibt den erkalteten Rückstand und erhitzt das Pulver nochmals in derselben Weise.

Da das Salz beim Aufbewahren Feuchtigkeit anzieht, so muss dasselbe vor dem Gebrauche noch einmal geglüht werden. Um dabei eine Erhitzung und einen Verlust an Kohlensäure zu vermeiden, benutzt Reinitzer anstatt des Platintiegels einen Porcellantiegel. Man breitet das Pulver durch Zusammendrücken mit einem Hornlöffelchen in dünner Schicht an den Wänden des Tiegels aus und erhitzt den Tiegel, wobei die Soda sich, infolge von Schwindung, von den Tiegelwänden etwas zurückzieht und gleichmässig von der Wärme durch-

---

[1]) $6\,NaHCO_3 = 3\,Na_2CO_3 + 3\,CO_2\,(+ 3\,H_2O)$

$$\frac{3\,Na_2CO_3 + 3\,CO_2 - 2\,CO_2}{3\,Na_2CO_3 + CO_2} = 2\,Na_2CO_3 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$= 2\,Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3.$$

drungen wird, ohne zusammenzusintern [1]). Das Salz wird noch heiss zerrieben und in ein Wägegläschen gefüllt. Aus dem gewogenen Gläschen nimmt man zur Titerstellung die erforderliche Menge Soda annähernd mit einem Hornlöffelchen gemessen heraus und wägt das verschlossene Glas zurück, wonach man das Gewicht der herausgenommenen Menge Soda aus der Differenz erfährt.

Das Wägegläschen muss nach dem Anfassen mit der Hand mindestens 15 Minuten auf der Wagschale stehen, ehe man wägt, weil man sonst das Gewicht desselben um 0,5 bis 0,7 mg zu gering finden würde.

Die herausgenommene Probe bringt man sammt dem Löffel in einen trockenen Trichter, welcher in dem zur Titration dienenden Kolben hängt, spült die Soda mit warmem Wasser in den Kolben und bringt das Volumen mit heissem Wasser auf etwa 300 ccm. Hierauf versetzt man mit einigen Tropfen Lackmustinctur.

Die Säure bereitet man in der annähernden Stärke, besser etwas zu stark als zu schwach, durch Verdünnen von reiner concentrirter Säure, mit Hülfe von Aräometermessungen und Gehaltstabellen. Man füllt die Säure in die Bürette und lässt sie zu der Sodalösung fliessen, bis nach wiederholtem Kochen die Farbe derselben rein zwiebelroth erscheint.

Will man z. B. Normalsalzsäure herstellen, so verdünnt man eine concentrirtere Säure auf das spec. Gewicht 1,02, führt die beschriebene Titrirung aus und berechnet in folgender Weise, wieviel Cubikcentimeter der verdünnten Säure man auf 1000 ccm auffüllen muss, um dieselbe normal zu machen.

Hat man n ccm Säure zum Sättigen von p g Natriumcarbonat gebraucht, so entspricht 1 ccm der Säure $\frac{p}{n}$ g Natriumcarbonat. Die zu 1 Liter aufzufüllenden x ccm Säure entsprechen demnach $x\frac{p}{n}$ g Carbonat, und diese Zahl muss, nach dem S. 879 Ausgeführten, gleich sein 52,915 [2]).

Aus der Gleichung $x\frac{p}{n} = 52,915$ ergiebt sich:

$$x = \frac{52,915\,n}{p}.$$

---

[1]) Nach Lunge's Versuchen, betreffend Zersetzung des Natriumhydrocarbonats (vergl. S. 891) genügt eine Erhitzung bis zu 300°, und zwar bei mehreren Gramm höchstens eine halbe bis eine Stunde lang im Sandbade oder im Luftbade, um das Hydrocarbonat vollständig zu zersetzen, während bei directem Erhitzen, bis zum schwachen Glühen, Spuren von Aetznatron gebildet werden können. — [2]) Diese Zahl ist unter Benutzung genauer Atomgewichte (H = 1) berechnet.

Diese Zahl giebt demnach die Anzahl Cubikcentimeter titrirter Säure an, welche in einem Literkolben mit Wasser auf 1 Liter zu verdünnen sind, um Normalsalzsäure zu erhalten.

Man prüft die so erhaltene Säure durch Titriren einer neu abgewogenen Menge Natriumcarbonat auf ihre Richtigkeit und wird im Fabrikbetriebe, wo man etwa 50 Liter der Normalsäure auf einmal bereitet, die Correctur der Säure so lange fortsetzen, bis letztere genau normal ist. Für sonstige Zwecke würde man sich mit der zweiten Einstellung begnügen und, falls noch eine geringe Abweichung von der Normalsäure gefunden wird, auf die Flasche den wirklichen Titer $1 \text{ ccm} = \frac{p}{n} \text{ g } Na_2CO_3$ schreiben.

Zur Bereitung einer empirischen Salzsäure, von welcher 1 Liter 50 g Natriumcarbonat entspricht, und von welcher nach S. 880 bei einer Einwage von 2,5 g Substanz, jeder Cubikcentimeter 2 Proc. Natriumcarbonat anzeigt, würde man in ähnlicher Weise verfahren, unter Anwendung der Formel $x = \frac{50\,n}{p}$.

Gehaltsbestimmung der kaustischen Alkalien.

Die Ausführung der Bestimmung ergiebt sich nach dem Gesagten ohne Schwierigkeit. Die hygroskopische Natur der Substanz bringt es mit sich, dass man keine, zur Vermeidung der Rechnung festgesetzte Menge abwägen kann. Man bringt daher ungefähr 2,5 g in ein Wägeglas und bestimmt das genaue Gewicht, oder man wägt eine grössere Menge ab, bringt die Lösung auf ein passendes Volumen und entnimmt derselben mit der Pipette einen aliquoten Theil, welcher circa 2,5 g Substanz enthält.

Bestimmung des Gehaltes einer Soda an Natriumcarbonat oder einer Potasche an Kaliumcarbonat.

Die Titration wird genau so ausgeführt, wie S. 880 u. 882 bei der Titerstellung der Säure beschrieben wurde.

Bestimmung von Alkalihydroxyd neben Alkalicarbonat.

Man verdünnt die Lösung einer abgewogenen Menge des Gemisches auf ein bestimmtes Volumen und titrirt zunächst in einem aliquoten Theile V der Lösung das gesammte Alkali, wobei n ccm Säure verbraucht werden, entweder unter Anwendung von Lackmustinctur und Kochen, oder mit Methylorange in der Kälte.

Alsdann versetzt man ein anderes Volumen V mit überschüssiger Chlorbaryumlösung, wodurch das Natriumcarbonat in Chlornatrium

verwandelt und die Kohlensäure in Form von Baryumcarbonat ausgefällt wird, nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaCO_3.$$

Die Lösung sammt dem Niederschlage wird mit Wasser auf das doppelte Volumen aufgefüllt, umgeschüttelt und die Hälfte des Volumens durch ein trockenes Faltenfilter abfiltrirt. In dieser Lösung ist also kein Alkalicarbonat mehr vorhanden, sondern nur Aetznatron und überschüssiges Chlorbaryum. Es ist für die Titrirung gleichgültig, ob man annimmt, dass das vorhandene Aetznatron ganz oder theilweise sich mit dem überschüssigen Chlorbaryum zu Chlornatrium und Baryumhydroxyd umgesetzt hat, nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + BaCl_2 = 2\,NaCl + Ba(OH)_2,$$

oder ob man das Aetznatron als solches in der Lösung voraussetzt, da in jedem Falle das gebildete Baryumhydroxyd der zersetzten Menge Alkalihydroxyd äquivalent ist, also die gleiche Menge Säure verbrauchen würde [1]).

Bezeichnet m die bei der Titrirung des Filtrats verbrauchte Menge Säure, so entspricht $2\,m$ der ganzen Menge von Aetznatron, welche in dem mit Chlorbaryum versetzten Volumen der Lösung vorhanden war.

Hat man mit Normalsäure titrirt, von welcher nach S. 878 1 ccm = 0,04 g NaOH und = 0,053 g Na_2CO_3 ist, so war in dem angewandten Volumen V der Lösung $2\,m\,.\,0{,}04$ g NaOH und $(n - 2\,m)$ 0,053 g Na_2CO_3 vorhanden.

War die Säure von empirischer Stärke, enthielt 1 ccm derselben z. B. a g HCl, so ergiebt sich die Berechnung in ihrer allgemeinsten Form, unter Berücksichtigung der Gewichts- und Volumverhältnisse, wie folgt:

Bezeichnet x die im Volumen V enthaltene Gewichtsmenge Natriumcarbonat und y die darin enthaltene Menge von Natriumhydroxyd, so erhält man bei der Titrirung des Gesammtalkalis, nach den Gleichungen:

$$\underset{106}{\overset{x}{Na_2CO_3}} + \underset{2\,.\,36,5}{2\,HCl} = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O,$$

$$\underset{40}{\overset{y}{NaOH}} + \underset{36,5}{HCl} = NaCl + H_2O,$$

die Proportionen:

$$106 : 2\,.\,36{,}5 = x : p$$
$$40 : 36{,}5 = y : q,$$

---

[1]) Die Gleichungen:

$$2\,NaOH + 2\,HCl = 2\,NaCl + 2\,H_2O,$$
$$Ba(OH)_2 + 2\,HCl = BaCl_2 + 2\,H_2O$$

zeigen, dass je 1 Mol. $Ba(OH)_2$ dieselbe Menge HCl bindet, wie 2 Mol. NaOH, welche bei der obigen Umsetzung in NaCl übergeführt werden.

worin p und q die zur Neutralisation des Carbonats, bezw. des Hydroxyds verbrauchten Gewichtsmengen HCl bedeuten. Aus den beiden Proportionen folgt $p = x\frac{2 \, . \, 36{,}5}{106}$, $q = y\frac{36{,}5}{40}$, und, da das verbrauchte Volumen Säure na g HCl enthält, so besteht die Gleichung:

$$p + q = na \quad \text{oder} \quad x\frac{2 \, . \, 36{,}5}{106} + y\frac{36{,}5}{40} = na. \qquad (1)$$

Bei der Titrirung des nur Aetznatron enthaltenden Filtrats vom Baryumcarbonat, welches die Hälfte des im Volumen V vorhandenen Hydroxyds enthält, besteht die Proportion:

$$40 : 36{,}5 = \frac{y}{2} : ma, \quad \text{woraus } y = 2\,ma\frac{40}{36{,}5} \qquad (2)$$

Setzt man diesen Werth für y in die Gleichung (1) ein, so erhält man $x\frac{2 \, . \, 36{,}5}{106} + \frac{2\,ma\,40 \, . \, 36{,}5}{36{,}5 \, . \, 40} = na$, woraus sich ergiebt:

$$x = \frac{a\,(n - 2\,m)\,106}{2 \, . \, 36{,}5} \text{ g } Na_2CO_3 \text{ in } V \text{ ccm Lösung.}$$

Dieses ist der allgemeinste Ausdruck für die Menge an Natriumcarbonat, wenn man mit einer beliebigen empirischen Salzsäure titrirt hat, die im Cubikcentimeter a g HCl enthält.

Durch Einsetzen von $a = 0{,}0365$, für Normalsalzsäure, geht die Formel in die oben direct abgeleitete $(n - 2\,m)\,0{,}053$ über.

Der allgemeine Ausdruck für die in V ccm der Lösung enthaltene Menge Aetznatron ist durch die Formel (2) gegeben, welche ebenfalls in die oben direct abgeleitete Form $2\,m \, . \, 0{,}04$ g NaOH übergeht, wenn man für Normalsalzsäure $a = 0{,}0365$ einsetzt. Der leichteren Uebersicht wegen sind bei der vorstehenden Entwickelung die Aequivalentzahlen abgerundet worden.

Bei Anwendung von Schwefelsäure hat man nur statt 36,5 das Aequivalent dieser Säure 49, und bei Normalschwefelsäure ausserdem $a = 0{,}049$ in die Formeln einzusetzen. In diesem Falle wird das überschüssige Chlorbaryum als Baryumsulfat gefällt werden; da aber die hierbei gebundene Menge Schwefelsäure eine äquivalente Menge Salzsäure in Freiheit setzt, so wird nichts geändert [1]. Auch stört der Niederschlag die Erkennung der Endreaction nicht.

Bei der im Vorstehenden beschriebenen Methode zur Bestimmung von Alkalihydroxyd neben Carbonat wurde vorausgesetzt, dass die Titrirungen unter Anwendung von Lackmus als Indicator ausgeführt werden. Man kann aber auch die Bestimmung der beiden Alkali-

---

[1]) Die Gleichung: $\underset{2 \, . \, 49}{H_2SO_4} + BaCl_2 = BaSO_4 + \underset{2 \, . \, 36{,}5}{2\,HCl}$ zeigt, dass für je 49 Gew.-Thle. H_2SO_4, welche an Baryum gebunden werden, 36,5 Gew.-Thle. HCl frei werden, welche zur Sättigung des Alkalis dienen.

verbindungen in ein und derselben Flüssigkeit vornehmen, wenn man als Indicatoren Phenolphtaleïn und Methylorange benutzt. Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten des Phenolphtaleïns gegen normale Carbonate und gegen Hydrocarbonate. Die rothe Färbung, welche dieser Indicator alkalischen Flüssigkeiten ertheilt, verschwindet nach dem Neutralisiren, sobald die geringste Menge freier Säure vorhanden ist. Die Entfärbung tritt aber auch schon durch freie Kohlensäure ein, und die Lösung der Hydrocarbonate wird demnach durch Phenolphtaleïn nicht gefärbt. Neutralisirt man nun die durch den Indicator roth gefärbte Lösung eines Alkalicarbonats, so verschwindet die rothe Farbe, sobald alles Natriumcarbonat in Hydrocarbonat umgewandelt ist, d. h. sobald die Hälfte des Alkalis durch die starke Säure gesättigt ist. Beim Titriren eines reinen Alkalicarbonats bis zur Entfärbung würde also die verbrauchte Säure der Hälfte des Alkalicarbonats entsprechen, und man müsste die Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Säure verdoppeln, um das gesammte Alkalicarbonat zu berechnen.

Mit Phenolphtaleïn gefärbte Lösungen der Aetzalkalien werden erst bei vollständiger Sättigung des Alkalis durch die Säure entfärbt. Titrirt man eine Lösung, welche Aetzalkali und Alkalicarbonat zugleich enthält, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, so tritt die Entfärbung ein, sobald alles Hydroxyd und die Hälfte des Carbonats gesättigt ist. Aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter n lässt sich vorläufig nichts berechnen.

Wenn man aber darauf das Alkali des noch vorhandenen Hydrocarbonats titrirt, welches gleich der Hälfte des ursprünglich als Carbonat vorhandenen Alkalis ist, so giebt das bei dieser Titration verbrauchte Säurevolumen m nicht allein durch Verdoppelung, $2m$, das gesammte Carbonat an, sondern man erfährt auch das als Hydroxyd vorhandene Alkali, indem man m von dem bei der ersten Titrirung verbrauchten Säurevolumen n abzieht.

Diese Titrirung des Hydrocarbonats wird nun sofort in der entfärbten Lösung ausgeführt, indem man die Lösung mit Methylorange versetzt, einem Indicator, welcher alkalische oder Hydrocarbonat enthaltende Lösungen schwach gelb, saure Lösungen dagegen roth färbt. Man titrirt daher die mit Methylorange versetzte Lösung bis zur Rothfärbung und liest die verbrauchten Cubikcentimeter Säure, m, ab.

Entspricht demnach 1 ccm der Säure, t_c g Carbonat und t_a g Hydroxyd, so waren in dem titrirten Volumen Lösung enthalten:

$$2\,m\,t_c \text{ g } Na_2CO_3 \quad \text{und} \quad (n - m)\,t_a \text{ g } NaOH.$$

Bei Anwendung einer Normalsäure ist $t_c = 0{,}052915$, $t_a = 0{,}03995$ ($H = 1$).

Beide Verfahren, Alkalihydroxyd neben Carbonat durch Titrirung zu bestimmen, sind sehr bequem und für gewöhnliche Zwecke genügend

genau. Für genaue Untersuchungen muss jedoch die Kohlensäure durch directe gewichtsanalytische oder gasvolumetrische Methoden ermittelt werden (siehe den zweiten Theil dieses Buches).

Bestimmung von Natriummonocarbonat neben Hydrocarbonat (Bicarbonat).

Von den qualitativen Prüfungen des Bicarbonats auf einen Gehalt an Monocarbonat, welche alle wenig zuverlässig sind, sei hier nur diejenige erwähnt, welche sich auf die Reaction mit Quecksilberchlorid gründet. Versetzt man eine Lösung von reinem Bicarbonat in 15 Thln. Wasser, vorsichtig bereitet, um einen Verlust an Kohlensäure zu vermeiden (siehe unten), mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Wasser, so darf erst nach einigen Minuten eine weisse Trübung entstehen, die allmählich braun wird.

Die beste Methode ist die quantitative Bestimmung, und hierzu empfiehlt Lunge zwei Methoden, von welchen die erste sowohl auf trockene Substanz als auf Lösungen anwendbar ist, während die zweite das Salz in festem Zustande voraussetzt.

I. Methode von Sundström [von Lunge geprüft und beschrieben [1])].

Dieselbe beruht auf folgenden Thatsachen. Versetzt man eine Lösung, welche Natriumhydrocarbonat enthält, mit einer Lösung von Aetznatron, so wird das Hydrocarbonat in normales Carbonat übergeführt nach dem Schema:

$$\underset{84}{NaHCO_3} + \underset{40}{NaOH} = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Sobald alles Hydrocarbonat in dieser Weise umgesetzt ist, wird ein einziger Tropfen überschüssigen Aetznatrons die Wirkung haben, dass die Lösung mit einer Lösung von Silbernitrat einen braunen Niederschlag von Silberoxyd giebt. Diesen Punkt kann man durch eine Tüpfelprobe ermitteln und alsdann aus der verbrauchten Menge Lauge die dem Hydrocarbonat entsprechende Kohlensäure berechnen. Den Gehalt an normalem Carbonat erfährt man durch Differenzbestimmung, indem man in einer zweiten Probe das Gesammtalkali mit Normalsäure titrirt.

Die zur Titrirung benutzte Natronlauge muss kohlensäurefrei sein und wird nach Sundström in folgender Weise bereitet. Man stellt aus käuflichem reinem Aetznatron eine Lauge von 20^0 Bé. dar, fällt das stets vorhandene Carbonat mit Chlorbaryumlösung aus, decantirt und sättigt die klare Lösung annähernd mit Baryumhydroxyd. Hierauf verdünnt man die Lauge auf $^1/_1$-Normalstärke und hat nun

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 169.

eine Titerflüssigkeit, welche die erwähnte Endreaction augenblicklich mit aller Schärfe giebt, was mit gewöhnlicher Normalnatronlauge nicht zu erreichen ist. Infolge der Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft trübt sich die Lauge und wird dadurch schwächer. Man muss daher vor jeder Versuchsreihe die klar abgesetzte Lauge mit Normalsalzsäure titriren, was bei der gänzlichen Abwesenheit von Carbonat unter Anwendung eines beliebigen Indicators (Lackmus, Phenolphtaleïn, Methylorange) eine schnell auszuführende Operation ist.

Zur Untersuchung des Bicarbonats wägt man von der Substanz zwei Proben von je 4,200 g ab und bestimmt in der einen, durch Titriren mit Normalsalzsäure und Methylorange, das Gesammtalkali.

Die andere Probe übergiesst man in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser von nicht unter 15° und nicht über 20°. Mit kälterem Wasser würde die Lösung zu langsam erfolgen, wärmeres Wasser würde leicht einen Verlust von Kohlensäure bedingen. Um letzteren zu vermeiden, darf die Auflösung auch nicht durch Umrühren beschleunigt werden. Aus demselben Grunde setzt man sofort nach dem Zugeben des Wassers die annähernd genügende Menge der barythaltigen Natronlauge hinzu, also wenn z. B. sicher ist, dass das Hydrocarbonat mindestens 96 proc. ist, 48 ccm, sonst vielleicht 47 ccm Normalnatronlauge. Erst dann wird bis zur gänzlichen Auflösung umgerührt, wobei man auf dem Boden des Becherglases leicht die ungelösten Körner des Salzes von dem entstandenen Baryumcarbonat unterscheiden kann. Nachdem alles Hydrocarbonat in Lösung gebracht ist, was etwa eine Minute erfordert, setzt man mehr Natronlauge hinzu, anfangs 0,5 ccm, später 0,2 ccm, schliesslich Tropfen für Tropfen, und bringt nach jedem Zusatz einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem auf einer Porcellanplatte befindlichen Tropfen 20- bis 25 proc. Silbernitratlösung zusammen und wartet ein wenig. Die Tropfen werden nach einiger Zeit immer braun, aber das Ende der Titrirung ist erst erreicht, wenn augenblicklich ein brauner Fleck erscheint, sowie der mit der Lösung befeuchtete Glasstab die Silbernitratlösung berührt, was sich auf der weissen Wolke von Chlorsilber gut abhebt.

Lunge empfiehlt, die Natronlauge gegen Schluss sehr langsam zuzusetzen und tüchtig umzurühren, weil sonst die Tüpfelreaction zu früh eintritt. Ist die Endreaction anscheinend eingetreten, so rührt man doch noch eine bis zwei Minuten und wiederholt die Tüpfelprobe mit einem neuen Tropfen Silberlösung, wobei der braune Fleck augenblicklich wieder erscheinen muss. Falls dies nicht geschieht, muss man noch einen bis zwei Tropfen Natronlauge zusetzen und wieder wie vorhin verfahren.

Berechnung. Da nach der obigen Gleichung 1 ccm der Normalnatronlauge 0,084 g $NaHCO_3$ entspricht, so ergiebt sich der Procentgehalt an Hydrocarbonat, wenn n ccm Lauge verbraucht werden, bei der Einwage von 4,2 g, aus der Proportion:

$$4{,}2 : 0{,}084\,n = 100 : \text{Proc.},$$

$$\text{zu Proc.} = \frac{8{,}4}{4{,}2}\,n = 2\,n.$$

Hatte man zur Titrirung von 4,2 g Substanz mit Normalsalzsäure m ccm der letzteren verbraucht, und bezeichnet x die Gewichtsmenge des vorhandenen Hydrocarbonats ($NaHCO_3 = 84$), y die Menge des Carbonats, so kann man, da 1 ccm Normalsäure 0,084 g $NaHCO_3$ und 0,053 g Na_2CO_3 anzeigt, folgende Proportionen aufstellen:

$$\overset{NaHCO_3}{0{,}084} : \overset{\text{ccm Säure}}{1} = x : p, \quad \text{woraus } p = \frac{x}{0{,}084}$$

$$\overset{Na_2CO_3}{0{,}053} : 1 = y : q, \quad \text{woraus } q = \frac{y}{0{,}053}.$$

Ferner ist:

$$p + q = m \text{ (ccm Normalsäure)}$$

oder

$$\frac{x}{0{,}084} + \frac{y}{0{,}053} = m.$$

Nun ist aber, da 1 ccm Normalnatronlauge 0,084 g $NaHCO_3$ anzeigt und n ccm Säure verbraucht wurden, $x = 0{,}084\,n$.

Setzt man diesen Werth für x in die letzte Gleichung ein, so erhält man $\frac{0{,}084\,n}{0{,}084} + \frac{y}{0{,}053} = m$, woraus $y = (m - n)\,0{,}053$ g Na_2CO_3. Da 4,2 g Substanz angewandt wurden, so ergiebt sich der Procentgehalt an Natriumcarbonat aus der Proportion:

$$4{,}2 : (m - n)\,0{,}053 = 100 : \text{Proc.}$$

$$\text{zu } (m - n)\,\frac{53}{42} = \text{Proc. } Na_2CO_3.$$

Man zieht also die verbrauchten Cubikcentimeter Normalnatronlauge von dem verbrauchten Volumen Normalsäure ab und multiplicirt die Differenz mit $\frac{53}{42}$, um den Procentgehalt an Natriumcarbonat zu erhalten. (Die Zahlen 53 und 42 sind die abgerundeten Aequivalentzahlen.)

Die Sundström'sche Methode ist einfach, schnell auszuführen und giebt, nach Lunge, für praktische Zwecke durchaus genügende Resultate, so dass sie sich für die Betriebscontrole empfiehlt. Sie ist auch anwendbar zur Bestimmung des Natriumhydrocarbonats in calcinirter Soda, jedoch nur dann, wenn letztere frei ist von Calciumverbindungen ($CaCO_3$ und $CaSO_4$).

II. Methode auf gasvolumetrischem Wege von Lunge[1]).

Dieselbe ist, wie erwähnt, nur auf feste Substanz anwendbar und besteht darin, eine gewogene Menge des Hydrocarbonats auf 260°

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 522.

bis 270⁰ zu erhitzen und das frei gewordene Kohlendioxydgas im Lunge'schen Gasvolumeter zu messen. Die von Lunge veröffentlichten Resultate zeigen, dass diese Methode als eine der genauesten der analytischen Chemie bezeichnet werden kann.

Der zur Ausführung erforderliche Apparat ist in Fig. 78 in halber Naturgrösse dargestellt und besteht aus folgenden Theilen. Ein Glas-

Fig. 78.

rohr *c* von 65 mm Länge und 6 mm Lichtweite ist zur Aufnahme der Probe bestimmt. Dasselbe kann an seinem erweiterten Ende (links) durch einen gut eingeriebenen Glasstopfen *a* verschlossen werden, während das andere Ende sich in ein 60 mm langes Capillarrohr fortsetzt, welches zur Verbindung mit dem Gasvolumeter dient. Der Stopfen *a* setzt sich in einen nicht eingeschliffenen, aber möglichst dicht in das Glasrohr passenden Glasstab *b* von 30 mm Länge fort, dessen Zweck darin besteht, die Schliffstelle *a* vor Ueberhitzung und somit vor Zerspringen zu schützen, sowie die Einfettung derselben mit Vaselin zu ermöglichen. Der zur Aufnahme der Probe dienende Raum des Glasrohres behält noch eine Länge von 35 mm und ist von der Capillare durch ein wenig Asbest oder Gaswolle getrennt.

Das Glasrohr ist quer durch einen Eisentiegel gesteckt, welcher als Luftbad dient und mit einer, das Thermometer *g* tragenden Asbestplatte *f* verschlossen ist. Eine über das Capillarrohr geschobene grössere Asbestplatte *h* dient zum Schutze des Gasvolumeters gegen die Wärme.

Ausführung der Operation. Nachdem man das Rohr *c* tarirt hat, füllt man es mit Bicarbonat mit der Vorsicht, dass keine Substanz in dem Raume *ab* hängen bleibt, setzt den eingefetteten Stopfen ein und bestimmt das Gesammtgewicht. Hierauf legt man das Rohr, wie in der Figur gezeigt, in das Luftbad und verbindet die Capillare mit dem am Messrohr *A* des Gasvolumeters befindlichen Ansatzrohr (S. 395). Um die im Glasrohre vorhandene geringe Menge Luft zu entfernen, stellt man die Verbindung desselben mit dem Messrohr des Gasvolumeters her, senkt das Niveaurohr bis zur Herstellung der Barometerleere im Messrohr, dreht den Hahn des Messrohres so, dass das Capillarrohr abgeschlossen ist, und stösst die Luft durch

Heben des Niveaurohres aus. Drei solcher Evacuirungen lassen sich in einer Minute ausführen und genügen zu dem gedachten Zweck.

Alsdann stellt man die Verbindung zwischen Glasrohr *c* und dem Messrohr her, senkt das Niveaurohr und erhitzt das Luftbad mit einer mässig grossen Flamme, bis das Thermometer 260 bis 270° anzeigt. Nachdem man die Erhitzung noch drei Minuten fortgesetzt hat, schliesst man den Hahn des Messrohrs nach der Capillare zu, wartet etwa zehn Minuten zur Ausgleichung der Temperatur und liest alsdann das Volumen des Kohlendioxyds nach der S. 398 angegebenen Weise ab, welches, dem Principe des Apparates gemäss, das auf 0° und 760 mm reducirte Volumen darstellt.

Da das im Hydrocarbonat enthaltene Wasser als Wasserdampf dem Kohlendioxyd beigemengt ist, so muss das Gasvolumeter auf feuchtes Gas eingestellt sein (vergl. S. 397). Die Verdichtung von flüssigem Wasser ist so minimal, dass sie auf die Ablesung keinerlei Einfluss ausübt.

Das Glasröhrchen *c* fasst nach den oben angegebenen Dimensionen ca. 0,85 g gepulvertes Natriumhydrocarbonat, d. h. eine Menge, welche bei guter Waare etwas über 110 ccm Kohlendioxyd von 0° und 760 mm abgiebt. Sollte dieses Gewicht für das Volumen des Messrohres des zur Verfügung stehenden Gasvolumeters zu klein sein, so kann man den Hohlraum des Glasröhrchens *c* durch Abfeilen des Stopfens vergrössern; im umgekehrten Falle würde man den Hohlraum durch Einstopfen von etwas mehr Asbest verkleinern.

Berechnung. Nach der Zersetzungsgleichung:

$$\underset{2\,.\,83{,}84}{2\,NaHCO_3} = Na_2CO_3 + \underset{43{,}89}{CO_2} + H_2O$$

entsprechen 43,89 Gew.-Thle. CO_2, 2.83,84 Thln. $NaHCO_3$, somit entsprechen 1,9663 mg CO_2 (Gewicht von 1 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm) 7,512 mg $NaHCO_3$.

War die Einwage = p mg, und das Volumen des gefundenen Kohlendioxyds = n ccm, so ergiebt sich der Procentgehalt aus der Proportion:

$$p : 7{,}512\,.\,n = 100 : \text{Proc.}, \quad \text{zu } \frac{751{,}2\,n}{p} \text{ Proc. } NaHCO_3.$$

Will man ausserdem das vorhandene normale Natriumcarbonat bestimmen, so titrirt man in einer neu abgewogenen Menge Substanz das Gesammtalkali mit Normalsäure.

Bezeichnet man die in dieser Einwage enthaltene Menge Na_2CO_3 mit x und die aus der gasvolumetrischen Bestimmung auszurechnende Menge $NaHCO_3$ mit a, und werden n ccm Normalsäure verbraucht, so hat man die Proportionen:

$$\underset{}{\overset{NaHCO_3}{0{,}084}} : \overset{\text{ccm Säure}}{1} = a : p, \quad \text{woraus } p = \frac{a}{0{,}084},$$

$$\overset{Na_2CO_2}{0{,}053} : 1 = x : q, \text{ woraus } q = \frac{x}{0{,}053},$$

und da $p + q = n$, so erhält man aus der Gleichung:

$$\frac{a}{0{,}084} + \frac{x}{0{,}053} = n,$$

den Werth für x:

$$x = \left(n - \frac{a}{0{,}084}\right) 0{,}053 \text{ (in abgerundeten Aequivalentzahlen)},$$

woraus sich mit Hülfe der Einwage der Procentgehalt an Na_2CO_3 ergiebt.

Aetznatron (kaustische Soda) des Handels.

Das Aetznatron des Handels enthält neben Natriumhydroxyd stets geringere oder grössere Mengen von Natriumcarbonat. Daneben kommen Verunreinigungen mit Natriumchlorid und Natriumsulfat vor; beide Salze werden in dem aus Leblanc-Soda dargestellten Aetznatron angetroffen, während das aus sog. Ammoniaksoda dargestellte fast nur Chlornatrium enthält.

Da das Entnehmen einer Durchschnittsprobe bei der schlecht zu zerkleinernden Substanz umständlich und wegen der raschen Wasseranziehung auch nicht anzurathen ist, so wägt man meistens eine grössere Probe, etwa 50 g, möglichst schnell ab und löst dieselbe in Wasser zu einem Liter auf. Zeigt die Probe eine durch Anziehung von Kohlendioxyd gebildete Kruste, so ist letztere durch Abkratzen vorher zu entfernen.

In der Regel kommt es nur auf Bestimmung des Gehaltes an Aetznatron und an Carbonat an, was nach S. 883 in 50 ccm der Lösung (= 2,5 g) durch Messen des Gesammttiters, und in anderen 50 ccm, durch Titrirung des Hydroxyds nach dem Versetzen mit Chlorbaryum geschieht.

Der Gehalt an Sulfat wird in 100 ccm der Lösung (= 5 g) nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure durch tropfenweises Versetzen der kochenden Lösung mit Chlorbaryum bestimmt.

Das Chlornatrium wird durch Titriren mit Silbernitratlösung ermittelt. Man neutralisirt 100 ccm der Lösung (= 5 g) mit verdünnter Salpetersäure, am besten mit Normalsalpetersäure, von der man die nach dem gefundenen Gesammttiter berechnete Menge zusetzt, und titrirt, nach Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von gelbem Kaliumchromat als Indicator, mit Zehntel-Normalsilbernitratlösung (17,00 g $AgNO_3$ im Liter) bis zum Auftreten der röthlichen Farbe des Silberchromats. Jeder Cubikcentimeter Silberlösung entspricht 0,00585 g NaCl.

Analyse der Handelssoda.

Die Verunreinigungen der Soda sind zum Theil in Wasser unlöslich, wie sandige, thonige und kohlige Bestandtheile, Eisenoxyd, Erdcarbonate, zum Theil löslich. Letztere sind verschieden, je nachdem die Soda nach dem Ammoniakverfahren oder nach dem älteren Leblanc-Verfahren fabricirt ist. In der Ammoniaksoda kommen ausser Chlornatrium (und Spuren von Sulfat) auch geringe Mengen von Hydrocarbonat vor, welches, wenn nöthig, nach dem S. 890 angeführten Verfahren bestimmt werden kann.

Die Leblanc-Soda kann ausser Chlornatrium noch Natriumsulfat, Schwefelnatrium, Natriumsulfit, sowie Natriumsilicat und -aluminat enthalten.

Handelt es sich nur um Bestimmung des Gesammttiters, so löst man von der durch schwaches Glühen getrockneten Probe, wenn man mit Normalsäure titriren will, 2,6457 g ($H = 1$), oder 2,5 g, wenn die Säure so eingestellt ist, dass 1 Liter derselben 50 g Natriumcarbonat entspricht. In beiden Fällen entspricht 1 ccm der Probesäure 2 Proc. Na_2CO_3. In Fabriklaboratorien geschieht die Abwägung auf einer kleinen genauen Handwage. Sollen noch andere Bestandtheile der Soda bestimmt werden, so wägt man eine grössere Menge, z. B. 50 g, Substanz ein.

Zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes filtrirt man denselben ab, wäscht mit Wasser vollständig aus und bestimmt das Gewicht nach dem Trocknen, oder, wenn keine Kohle vorhanden ist, nach schwachem Glühen. Wird in besonderen Fällen genauere Kenntniss des Rückstandes verlangt, so muss derselbe seiner, durch qualitative Analyse ermittelten Natur gemäss behandelt werden.

Ist die Bestimmung des Rückstandes nicht von Interesse, so bringt man denselben sammt der Lösung in den Literkolben und filtrirt für die einzelnen Bestimmungen aliquote Theile durch ein trockenes Filter ab.

Chlornatrium und Natriumsulfat werden in derselben Weise wie im kaustischen Natron bestimmt (S. 892).

Nach der Chlorbaryummethode (S. 883) kann ein etwaiger Gehalt an Aetznatron gefunden werden.

Die in Leblanc-Soda als Sulfid und Sulfit vorkommenden Schwefelverbindungen werden in der Weise bestimmt, dass man beide zusammen mit Jodlösung titrirt und das in einer besonderen Probe durch ammoniakalisches Silbernitrat direct titrirte Sulfid in Abzug bringt.

Natriumsulfid. Die Bestimmung beruht auf der Ausfällung des Schwefels in Form von Silbersulfid mittelst Silberlösung, nach der Gleichung:

$$\underset{77,96}{Na_2S} + \underset{2\,.\,169,55}{2\,AgNO_3} = Ag_2S + 2\,NaNO_3.$$

Soll die Silberlösung so stark sein, dass bei Anwendung von 5 g Soda, 1 ccm der Lösung, 0,1 Proc. Na_2S, also 0,005 g Na_2S, anzeigt, so berechnet man den Gehalt der Lösung an Silbernitrat nach der Proportion:

$$\overset{Na_2S}{77{,}96} : \overset{AgNO_3}{2 \,.\, 169{,}55} = 0{,}005 : x, \text{ woraus } x = 0{,}02175,$$

d. h. die Silberlösung muss 21,75 g $AgNO_3$ im Liter enthalten. Man löst diese Menge von reinem Silbernitrat in Wasser und verdünnt unter Zusatz von 250 ccm Ammoniak auf 1 Liter.

Zur Bestimmung verwendet man 100 ccm der Sodalösung (= 5 g Soda), erhitzt zum Sieden, versetzt mit Ammoniak und fügt aus der Bürette so lange von der ammoniakalischen Silberlösung hinzu, bis keine schwarze Fällung von Schwefelsilber mehr entsteht. Jeder Cubikcentimeter Silberlösung entspricht 0,1 Proc. Na_2S.

Natriumsulfit. Eine angesäuerte Lösung von Natriumsulfit zersetzt sich mit Jodlösung nach dem Schema:

$$\underset{125{,}84}{Na_2SO_3} + \underset{2 \,.\, 126{,}54}{2\,J} + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Man versetzt die Flüssigkeit mit Stärkelösung und erkennt das Ende der Reaction durch die entstehende Blaufärbung. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$-Normaljodlösung (12,654 g J im Liter) entspricht 1 ccm Jodlösung $\frac{12{,}584\ (Na_2SO_3)}{2\,.\,1000} = 0{,}006292$ g Na_2SO_3. Da die Jodlösung aber auch auf das vorhandene Natriumsulfid einwirkt, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{77{,}96}{Na_2S} + \underset{2 \,.\, 126{,}54}{2\,J} = 2\,NaJ + S,$$

so muss der vorhin schon gefundene Gehalt an Natriumsulfid abgezogen werden, was am einfachsten in der Weise geschieht, dass man die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung in das äquivalente Volumen Jodlösung umrechnet und letzteres um dieses Volumen verkleinert.

Nach der letzteren Gleichung entsprechen $\frac{7{,}796}{2\,.\,1000}$ oder 0,003898 g Na_2S, 1 ccm Zehntel-Normallösung. Demgemäss erhält man die bekannte Menge Na_2S (0,005 n, wobei n die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung bezeichnet), ausgedrückt in Cubikcentimeter Jodlösung, durch die Proportion:

$$\overset{g\ Na_2S}{0{,}0039} : \overset{ccm\ J}{1} = 0{,}005\,n : x,$$

woraus

$$x = \frac{0{,}005\,n}{0{,}0039} = 1{,}3\,n,$$

d. h. man muss das Volumen der verbrauchten Silberlösung mit 1,3 multipliciren, um es in Volumen Jodlösung umzurechnen.

Darauf zieht man die Zahl $1{,}3\,n$ von den verbrauchten Cubikcentimetern Jodlösung ab und multiplicirt die Differenz mit 0,00629, um das in 5 g Soda vorhandene Natriumsulfit in Gramm zu erhalten, woraus sich der Procentgehalt an Sulfit leicht berechnen lässt.

Thonerde und Kieselsäure können in der Lösung bestimmt werden, indem man dieselbe, mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, die Kieselsäure durch Erhitzen unlöslich macht und abfiltrirt, wonach man im Filtrate die Thonerde durch Ammoniak ausfällt.

Was die im Handel gebräuchliche Werthangabe der Soda nach Graden betrifft, so besteht in diesem Punkte eine arge Verwirrung, da die in verschiedenen Ländern gebräuchlichen Grade sich zum Theil nicht durch Rechnung in einander überführen lassen. Die deutschen Grade bedeuten Procente von Natriumcarbonat. Die französischen oder Descroizilles-Grade bedeuten die Menge von Schwefelsäure (H_2SO_4), welche von 100 Thln. Soda neutralisirt werden.

Die Gay-Lussac'schen Grade (auch wohl englische Grade genannt) bedeuten Procente von Natriumoxyd, wonach 100 deutsche Grade gleich 58,5 Gay-Lussac'schen Graden sind, nach der Proportion:

$$\overset{Na_2CO_3}{105{,}83} : \overset{Na_2O}{61{,}94} = 100 : x,$$

woraus

$$x = 58{,}5.$$

Die in England selbst gebräuchlichen Grade stehen den Gay-Lussac'schen am nächsten, beruhen aber auf willkürlich angenommenen Grundlagen, so dass man gegebenen Falls sich nur an der Hand von Tabellen zurechtfinden kann. Solche Tabellen finden sich z. B. in Lunge's Taschenbuch für die Soda- etc. -Fabrikation 1900, S. 229.

Die Analyse der Potasche des Handels ist in allen Theilen der der Soda analog. Enthält das Product jedoch Natriumcarbonat, so hat die einfache Titrirung mit Säure keinen Werth. Man bestimmt in diesem Falle den Gehalt der beiden Alkalien durch die S. 859 angegebene Methode, nachdem man die Carbonate durch Versetzen mit Salzsäure und Verdampfen zur Trockne in Chloride übergeführt hat.

Tabelle zur Berechnung der Analysen.

Als Grundlage für die Berechnung ist das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 angenommen.

	Atom- bezw. Molekulargewicht	100 Theile entsprechen
Aluminium	Al 27,04	—
Aluminiumoxyd	Al_2O_3 101,96	53,4 Al
Antimon	Sb 119,6	—
Antimonoxydantimoniat	SbO_2 151,52	78,93 Sb
Antimontrisulfid	Sb_2S_3 335,14	71,37 Sb
Antimonpentasulfid	Sb_2S_5 399,1	59,93 Sb
Arsen	As 74,9	—
Magnesiumpyroarseniat	$Mg_2As_2O_7$ 309,40	48,41 As
		74,21 As_2O_5
		63,29 As_2O_3
Ammoniummagnesiumarseniat	$MgNH_4AsO_4$ 180,69	41,45 As
		63,53 As_2O_5
		54,70 As_2O_3
Arsentrisulfid	As_2S_3 245,74	60,92 As
		80,44 As_2O_3
Arsenpentasulfid	As_2S_5 309,7	48,37 As
Baryum	Ba 137,43	—
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 233,25	58,92 Ba
		65,76 BaO
		41,08 SO_4
Baryumcarbonat	$BaCO_3$ 197,28	69,66 Ba
		77,75 BaO
Kieselfluorbaryum	$BaSiFl_6$ 279,37	49,19 Ba
		54,90 BaO
Beryllium	Be 9,027	—
Blei	Pb 206,39	92,82 Pb
Bleioxyd	PbO 222,35	74,47 Pb
Chlorblei	$PbCl_2$ 277,13	80,23 PbO
Schwefelblei	PbS 238,37	86,58 Pb
		93,28 PbO
Bleisulfat	$PbSO_4$ 302,21	68,29 Pb
		73,57 PbO
Bor	B 10,9	—
Bortrioxyd	B_2O_3 69,68	31,29 B
Borfluorkalium	$KBFl_4$ 125,69	8,67 B
		27,72 B_2O_3

	Atom- bezw. Molekulargewicht	100 Theile entsprechen
Brom	Br 79,76	—
Bromsilber	AgBr 187,42	42,56 Br
Cadmium	Cd 111,7	—
Cadmiumoxyd	CdO 127,66	87,50 Cd
Schwefelcadmium	CdS 143,68	77,74 Cd
		88,85 CdO
Cäsium	Cs 132,7	—
Calcium	Ca 39,91	—
Calciumoxyd	CaO 55,87	71,43 Ca
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,76	40,01 Ca
		56,00 CaO
Calciumsulfat	$CaSO_4$ 135,73	29,40 Ca
		41,16 CaO
Cer	Ce 141,2	—
Chlor	Cl 35,37	—
Chlorsilber	AgCl 143,03	24,73 Cl
Chrom	Cr 52,06	—
Chromoxyd	Cr_2O_3 152,00	68,50 Cr
Baryumchromat	$BaCrO_4$ 253,33	20,55 Cr
		30,00 Cr_2O_3
		39,45 CrO_3
Bleichromat	$PbCrO_4$ 322,29	16,15 Cr
		23,58 Cr_2O_3
		31,01 CrO_3
Didym	Di 145,0	—
Eisen	Fe 55,88	—
Eisenoxyd	Fe_2O_3 159,64	70,01 Fe
		90,00 FeO
Erbium	E 166	—
Fluor	Fl 18,94	—
Fluorcalcium	$CaFl_2$ 77,79	48,69 Fl
Gallium	Ga 69,9	—
Germanium	Ge 72,32	—
Gold	Au 196,64	—
Indium	In 113,4	—
Jod	J 126,54	—
Jodsilber	AgJ 234,20	54,03 J
Jodpalladium	PdJ_2 359,28	70,44 J
Jodthallium	TlJ 330,24	61,68 J
Iridium	Ir 192,5	—

	Atom- bezw. Molekulargewicht	100 Theile entsprechen
Kalium	K 39,03	—
Chlorkalium	KCl 74,40	52,46 K
		63,18 K_2O
Kaliumsulfat	K_2SO_4 173,88	44,89 K
		54,07 K_2O
Kaliumplatinchlorid	K_2PtCl_6 484,58	16,11 K
		19,40 K_2O
		30,71 KCl
		35,88 K_2SO_4
Kobalt	Co 58,6	—
Kobaltoxydul	CoO 74,56	78,59 Co
Kohlenstoff	C 11,97	—
Kohlendioxyd	CO_2 43,89	27,27 C
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,76	43,99 CO_2
Baryumcarbonat	$BaCO_3$ 197,28	22,25 CO_2
Kupfer	Cu 63,18	—
Kupferoxyd	CuO 79,14	79,83 Cu
Kupfersulfür	Cu_2S 158,34	79,80 Cu
Lanthan	La 138,5	—
Lithium	Li 7,01	—
Chlorlithium	LiCl 42,38	16,54 Li
		35,37 Li_2O
Lithiumsulfat	Li_2SO_4 109,84	12,76 Li
		27,29 Li_2O
		77,17 LiCl
Magnesium	Mg 23,94	—
Magnesiumoxyd	MgO 39,90	60,00 Mg
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	21,61 Mg
		36,02 MgO
Mangan	Mn 54,93	—
Mangansulfür	MnS 86,91	63,20 Mn
		81,57 MnO
		90,75 Mn_2O_3
Manganoxyduloxyd	Mn_3O_4 228,63	72,08 Mn
		93,02 MnO
		103,49 Mn_2O_3
Molybdän	Mo 95,9	—
Molybdänsulfür	MoS_3 191,84	49,99 Mo
Natrium	Na 22,99	—
Chlornatrium	NaCl 58,36	39,39 Na
		53,07 Na_2O
Natriumsulfat	Na_2SO_4 141,80	32,43 Na
		43,68 Na_2O

	Atom- bezw. Molekulargewicht	100 Theile entsprechen
Nickel	Ni 58,7	—
Nickeloxydul	NiO 74,66	78,62 Ni
Niob	Nb 93,7	—
Osmium	Os 195	—
Palladium	Pd 106,2	—
Phosphor	P 30,96	—
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	27,95 P 63,98 P_2O_5 85,59 PO_4
Calciumphosphat	$Ca_3P_2O_8$ 309,90	45,81 P_2O_5 63,23 H_3PO_4
Platin	Pt 194,3	—
Quecksilber	Hg 199,8	—
Schwefelquecksilber	HgS 231,78	86,20 Hg
Quecksilberchlorür	HgCl 235,17	84,96 Hg
Rhodium	Rh 102,7	—
Rubidium	Rb 85,2	—
Ruthenium	Ru 101,41	—
Samarium	Sa 150	—
Sauerstoff	O 15,96	—
Scandium	Sc 44	—
Schwefel	S 31,98	—
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 233,25	13,71 S 34,24 SO_3 41,08 SO_4
Selen	Se 78,87	—
Silber	Ag 107,66	—
Chlorsilber	AgCl 143,03	75,27 Ag
Silicium	Si 28,3	—
Kieselsäure	SiO_2 60,22	46,99 Si
Stickstoff	N 14,01	—
Chlorammonium	NH_4Cl 53,38	26,24 N 31,87 NH_3
Ammoniumplatinchlorid	$(NH_4)_2PtCl_6$ 442,54	6,33 N 7,69 NH_3 8,14 NH_4
Strontium	Sr 87,3	—
Strontiumsulfat	$SrSO_4$ 183,12	47,67 Sr 56,39 SrO
Tantal	Ta 182	—
Tellur	Te 127,6	—

	Atom- bezw. Molekulargewicht	100 Theile entsprechen
Thallium	Tl 203,7	—
Thorium	Th 231,87	—
Titan	Ti 48,02	—
Titansäure	TiO_2 79,94	60,07 Ti
Uran	Ur 239,5	—
Uranoxydul	UrO_2 271,42	88,24 Ur
Uranoxyduloxyd	Ur_3O_8 846,18	84,91 Ur
Vanadin	V 51,1	—
Vanadinpentoxyd	V_2O_5 182,00	56,15 V
Wasserstoff	H 1	—
Wasser	H_2O 17,96	11,14 H
Wismuth	Bi 208,4	—
Wismuthoxychlorid	BiClO 259,72	80,16 Bi
Wismuthoxyd	Bi_2O_3 464,68	89,70 Bi
Wolfram	W 184,0	—
Wolframtrioxyd	WO_3 231,88	79,35 W
Ytterbium	Yb 172,6	—
Yttrium	Y 89,6	—
Zink	Zn 65,16	—
Zinkoxyd	ZnO 81,12	80,32 Zn
Schwefelzink	ZnS 97,14	67,08 Zn
Zinn	Sn 118,8	—
Zinnoxyd	SnO_2 150,72	78,82 Sn
Zirkon	Zr 90,4	—
Zirkondioxyd	ZrO_2 122,32	73,90 Zr

Tabelle zur Berechnung der Analysen.

Als Grundlage für die Berechnung ist hier das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,00 angenommen worden [1]).

	Atomgewicht	100 Thle.	entsprechen
Aluminium	Al 27,1	Al_2O_3	53,03 Al
Antimon	Sb 120	SbO_2	78,95 Sb
	—	Sb_2S_3	71,39 Sb
Arsen	As 75	$Mg_2As_2O_7$	48,27 As
	—	—	63,72 As_2O_3
	—	As_2S_3	60,93 As
	—	—	80,43 As_2O_3
Baryum	Ba 137,4	$BaSO_4$	58,85 Ba
	—	—	65,71 BaO
	—	—	—
	—	$BaCO_3$	77,71 BaO
Beryllium	Be 9,1	—	—
Blei	Pb 206,9	PbO	92,82 Pb
	—	$PbCl_2$	74,47 Pb
	—	—	80,24 PbO
	—	PbS	86,58 Pb
	—	—	93,28 PbO
	—	$PbSO_4$	68,29 Pb
	—	—	73,57 PbO
Bor	B 11	$KBFl_4$	8,72 B
Brom	Br 79,96	AgBr	42,56 Br
Cadmium	Cd 112	CdO	87,50 Cd
	—	CdS	77,74 Cd
	—	—	88,85 CdO
Cäsium	Cs 133	—	—
Calcium	Ca 40	CaO	71,43 Ca
	—	$CaCO_3$	56,00 CaO
	—	$CaSO_4$	29,40 Ca
	—	—	41,16 CaO
Cerium	Ce 140	—	—
Chlor	Cl 35,45	AgCl	24,72 Cl
Chrom	Cr 52,1	Cr_2O_3	68,46 Cr
	—	$BaCrO_4$	30,02 Cr_2O_3
	—	—	39,49 CrO_3
	—	$PbCrO_4$	23,56 Cr_2O_3

[1]) Die Zahlen sind dem Chemischen Hülfsbuch von Dr. J. P. Panatović entnommen.

	Atom-gewicht	100 Thle.	entsprechen
Eisen	Fe 56,0	Fe_2O_3	70,00 Fe
	—	FeO	90,00 Fe
Erbium	Er 166	—	—
Fluor	Fl 19	$CaFl_2$	48,72 Fl
Gallium	Ga 70	—	—
Germanium	Ge 72	—	—
Gold	Au 197,2	—	—
Indium	In 114	—	—
Jod	J 126,85	AgJ	54,03 J
	—	PdJ_2	70,53 J
Iridium	Ir 193	—	—
Kalium	K 39,15	KCl	63,20 K_2O
	—	K_2SO_4	44,91 K
	—	—	54,08 K_2O
	—	K_2PtCl_6	19,41 K_2O
	—	—	30,71 KCl
	—	—	35,89 K_2SO_4
Kobalt	Co 59	CoO	78,67 Co
Kohlenstoff	C 12	CO_2	27,27 C
Kupfer	Cu 63,6	CuO	79,90 Cu
	—	Cu_2S	79,87 Cu
Lanthan	La 138	—	—
Lithium	Li 7,03	Li_2SO_4	27,30 Li_2O
Magnesium	Mg 24,36	MgO	60,36 Mg
	—	$Mg_2P_2O_7$	21,87 Mg
	—	—	36,24 MgO
Mangan	Mn 55	MnS	63,17 Mn
	—	—	81,55 MnO
	—	Mn_3O_4	72,05 Mn
	—	—	93,01 MnO
Molybdän	Mo 96	—	—
Natrium	Na 23,05	NaCl	39,40 Na
	—	—	53,08 Na_2O
	—	Na_2SO_4	32,43 Na
	—	—	43,68 Na_2O
Neodym	Nd 144	—	—
Nickel	Ni 58,7	NiO	78,58 Ni
Niobium	Nb 94	—	—
Osmium	Os 191	—	—
Palladium	Pd 106	—	—
Phosphor	P 31	$Mg_2P_2O_7$	27,84 P
	—	—	63,76 P_2O_5
Platin	Pt 194,8	—	—
Praseodym	Pr 140	—	—

	Atom-gewicht	100 Thle.	entsprechen
Quecksilber	Hg 200,3	HgS	86,20 Hg
	—	Hg_2Cl_2	84,96 Hg
Rhodium	Rh 103	—	—
Rubidium	Rb 85,4	—	—
Ruthenium	Ru 101,7	—	—
Samarium	Sa 150	—	—
Sauerstoff	O 16	—	—
Scandium	Sc 44,1	—	—
Schwefel	S 32,06	—	—
Selen	Se 79,1	—	—
Silber	Ag 107,93	$AgCl$	75,27 Ag
Silicium	Si 28,4	SiO_2	47,02 Si
Stickstoff	N 14,04	NH_4Cl	26,23 N
	—	—	31,89 NH_3
Strontium	Sr 87,6	$SrSO_4$	47,70 Sr
	—	—	56,41 SrO
Tantal	Ta 183	—	—
Tellur	Te 127	—	—
Thallium	Tl 204,1	—	—
Thorium	Th 232	—	—
Titan	Ti 48,1	—	—
Uran	Ur 239,5	—	—
Vanadin	V 51,2	—	—
Wasserstoff	H 1,008	H_2O	11,19 H
Wismuth	Bi 208,5	$BiOCl$	80,21 Bi
	—	Bi_2O_3	89,68 Bi
Wolfram	W 184	—	—
Ytterbium	Yb 173	—	—
Yttrium	Y 89	—	—
Zink	Zn 65,4	ZnO	80,34 Zn
	—	ZnS	67,10 Zn
Zinn	Sn 118,5	SnO_2	78,74 Sn
Zirkonium	Zr 90,6	ZrO_2	73,90 Zr

AUTOREN-REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

L.

M.

N.

O.

P.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Spectraltafel.

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170

1

A a B C D E b F G H H

2 Na

3 K

α β

4 Rb

$\delta\gamma$ ε $\beta\alpha$

5 Cs

γ $\beta\ \alpha$

6 Li α β

7 Ca α β

8 Sr βγ α δ

9 Ba ε γ δ α β

10 Tl

11 In

Kα Liα Na Tl Srδ Rb Kβ

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig